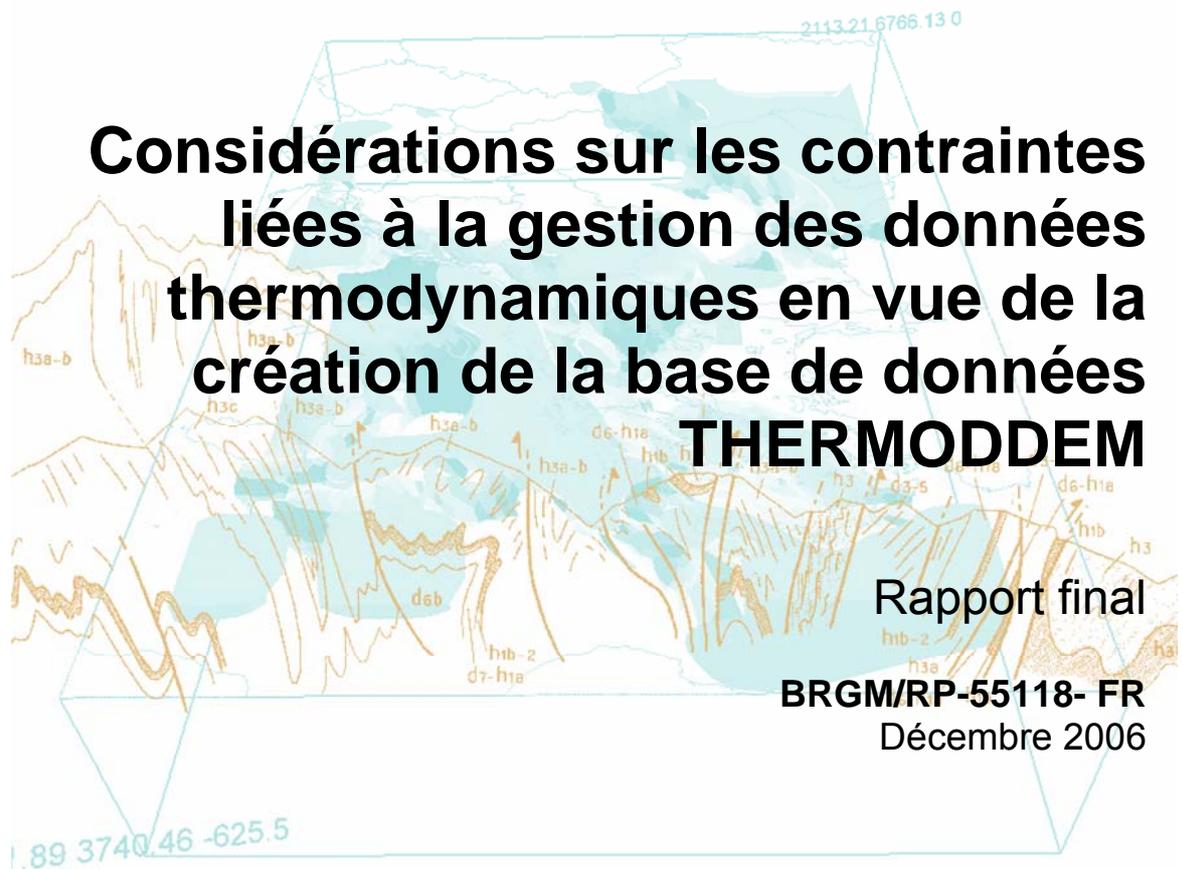




Considérations sur les contraintes liées à la gestion des données thermodynamiques en vue de la création de la base de données **THERMODDEM**



Rapport final
BRGM/RP-55118- FR
Décembre 2006



Considérations sur les contraintes liées à la gestion des données thermodynamiques en vue de la création de la base de données THERMODDEM

Rapport final

RP-55118-FR
Décembre 2006

P. Blanc, A. Lassin

Vérificateur :

Nom : M. Azaroual

Date : 10/03/2007

Signature :

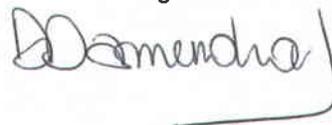


Approbateur :

Nom : D. Darmendrail

Date : 16/03/07

Signature :



Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Mots clés : Base de données, propriétés thermodynamiques, méthodes d'estimation

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

P. Blanc, A. Lassin (2006) – Considérations sur les contraintes liées à la gestion des données thermodynamiques en vue de la création de la base de données THERMODDEM . Rapport final, BRGM/RP-55118-FR

© BRGM, 2006, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

La politique de gestion des déchets connaît ces dernières années une très forte impulsion vers l'évaluation et la prévision de leur devenir physico-chimique. Ceci implique une amélioration de notre capacité à modéliser les processus géochimiques mettant en jeu les phases solides contenues dans les déchets. En particulier, le besoin de disposer d'une base de données thermodynamiques adaptée a été identifié. Dans cette optique, la convention THERMODDEM (Thermodynamique et Modélisation de la Dégradation des DEchets Minéraux) n° 0372C0090 a été signée entre l'ADEME et le BRGM le 14 mars 2005. Cette convention avait pour objet la constitution et la mise à disposition publique sur le Web d'une base de données thermodynamiques cohérentes nécessaire à la modélisation de la dégradation de déchets. Le présent rapport s'inscrit dans le cadre de THERMODDEM en présentant les réflexions qui doivent être effectuées préalablement à la réalisation proprement dite de la base de données.

Il inclut une synthèse bibliographique présentant les bases de données thermodynamiques actuellement disponibles, en détaillant leur mode d'établissement, les règles suivies par les auteurs en ce qui concerne la sélection des données, la cohérence interne et les critères permettant de juger de la qualité d'une base de données de ce type.

Le document présente également les différentes techniques d'acquisition des propriétés thermodynamiques en insistant sur les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles.

Il aborde aussi les méthodes d'estimation des propriétés thermodynamiques des minéraux ou des réactions. Ce qui est souvent indispensable dans le milieu artificiel que constituent les déchets, car toute la thermodynamique appliquée au milieu naturel a été dimensionnée sur, et pour, des phases naturelles.

Les différentes sources d'incertitudes sont également abordées, qu'elles proviennent des contraintes techniques d'acquisition des propriétés, mais aussi des règles de sélection ou des critères de cohérence retenus par les auteurs.

Un point est également réalisé sur les bases de données annexes, qui ne sont pas directement liées au projet mais qui pourront être rattachées à la base de données, dans le cadre de développements ultérieurs.

.La discussion permet d'établir des recommandations pour bâtir la base de données THERMODDEM mise par le BRGM et l'ADEME en consultation publique sur le Web. En particulier, on peut distinguer les points suivants :

- la base de données thermodynamiques doit inclure les propriétés des espèces aqueuses car les conditions de stabilité des minéraux leur sont intimement liées ;

- la notion d'indice de confiance associée à la sélection d'une valeur pour une propriété thermodynamique donnée est difficile à établir, et même relativement versatile. Une documentation argumentée accompagnant le choix de la donnée semble être un mode d'information plus rigoureux envers l'utilisateur ;
- de manière générale, les données acquises expérimentalement par calorimétrie sont fiables, de sorte que le choix puisse être préférentiellement orienté vers ce type de données ;
- THERMODDEM est construite à partir d'un cœur de base, essentiellement constitué de la base de données CODATA pour ce qui concerne les éléments et quelques corps simples, "slop98.dat" pour les espèces aqueuses, et les bases de Robie et Hemingway (1995) et de l'US Bureau of Mines pour les phases minérales et les gaz ;
- pour une bonne utilisation de la base, notamment en termes de choix de phases minérales à inclure dans les systèmes à modéliser, une information rassemblant des indications d'ordre géologique et/ou minéralogique doit être fournie ;
- la base de données se doit d'être régulièrement mise à jour et enrichie afin de conserver son utilité. Cela implique la constitution d'un réseau d'utilisateurs experts contribuant dans ce sens ;
- afin d'être utilisable par le plus grand nombre la base de données doit être disponible à différents formats, adaptés aux codes de calcul géochimique les plus utilisés.

Ce dernier point suggère que le domaine d'application de la base inclue celui des températures élevées et, dans une perspective plus lointaine, puisse être étendu aux solutions fortement salées, inclue la réactivité de la matière organique, les mécanismes de complexation de surface et éventuellement des contraintes cinétiques.

Cet état des lieux était un pré-requis indispensable à la construction la base. Il est aussi téléchargeable sur le portail de la base dont une première version officielle sera mise en service au début de l'année 2007.

Sommaire

1. Introduction	9
2. Rappels préliminaires	11
2.1. UNITES ET CONSTANTES FONDAMENTALES	11
2.2. ETAT STANDARD, CONVENTION	12
2.3. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES ET RELATIONS DE BASE	13
2.4. VARIATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES STANDARD AVEC LA TEMPERATURE ET LA PRESSION	15
2.5. CAS PARTICULIER DU MODELE HKF : LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES STANDARD APPARENTES	18
3. Exemple de recherche d'une propriété thermodynamique	21
3.1. PREMIERE ETAPE : SELECTION DE BASES DE DONNEES	21
3.2. SECONDE ETAPE : COMPARAISON DES VALEURS ET DES SOURCES ...	21
3.3. EXEMPLE DE GESTION D'UNE BASE DE DONNEES : LE PROGRAMME PMATCHC (PEARSON <i>et al.</i> , 2001)	23
4. Acquisition expérimentale de constantes thermodynamiques	29
4.1. CALORIMETRIE	29
4.2. EQUILIBRES EN SOLUTION A BASSE TEMPERATURE	31
4.3. EQUILIBRE EN SOLUTION A HAUTE TEMPERATURE	32
5. Méthodes d'estimation des propriétés thermodynamiques des minéraux ou des réactions (revue synthétique)	35
5.1. APPROXIMATIONS NON SPECIFIQUES	36
5.1.1. Enthalpie de réaction constante	36
5.1.2. Capacité calorifique de réaction constante	39
5.1.3. Réactions isoélectriques et isocoulombiques	42

5.2. METHODES UTILISEES PAR HELGESON <i>et al.</i> (1978) POUR L'ESTIMATION DE L'ENTROPIE, DU VOLUME MOLAIRES ET DE LA CAPACITE CALORIFIQUE DES MINERAUX.....	45
5.2.1. Entropie et volume	46
5.2.2. Capacité calorifique.....	48
5.2.3. Eau de "structure", H ₂ O _s , et eau "zéolitique" H ₂ O _z	49
5.3. METHODES DITE DE DECOMPOSITION POLYEDRALE	51
5.3.1. Le principe.....	51
5.3.2. Méthode de calcul	52
5.4. LES MODELES DE SOLUTIONS SOLIDES.....	53
5.4.1. Formulation mathématique de la notion de solution solide	53
5.4.2. Différents modèles de solution solide	58
5.4.3. Cadre d'utilisation d'un modèle de solution solide	63
5.5. METHODE D'ESTIMATION DE LA SOLUBILITE DES VERRES.....	64
5.6. METHODES SPECIFIQUES D'ESTIMATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX	67
6. Classification des bases de données thermodynamiques	69
6.1. PARAMETRES REFERENCES	69
6.2. PHASES CONCERNEES.	71
6.3. QUALITE DES BASES.....	72
6.4. SUPPORTS ET DISTRIBUTION DES BASES.	73
6.5. EXEMPLES COMMENTES.....	74
6.5.1. Bases liées aux travaux de Helgeson <i>et al.</i> (1978).....	74
6.5.2. Bases liées au métamorphisme	75
6.5.3. Bases liées à des codes géochimiques.	76
6.5.4. Bases liées à l'exploitation d'un logiciel de gestion des propriétés thermodynamiques.....	76
6.5.5. NEA TDB.....	78
6.5.6. Bases des agences de gestion des déchets nucléaires	79
6.5.7. Compilations sans lien avec un logiciel.....	79
7. Ressources en lien avec la collection et la maintenance de bases de données	83
7.1. RECENSEMENT ET CRITIQUE DES BASES DE DONNEES	83

7.2. ORGANISATIONS	83
7.2.1. NEA	83
7.2.2. CODATA.....	83
7.2.3. SGTE	84
7.2.4. CDTP.....	84
7.2.5. NIST	84
7.3. AUTRES RESSOURCES INTERNET	85
7.3.1. ECDB.....	85
7.3.2. THERMODEX.....	85
8. Discussion.....	87
8.1. LES SOURCES D'INCERTITUDE.....	87
8.1.1. Acquisition expérimentale.....	87
8.1.2. Construction de la base de données	88
8.2. NATURE DES REFERENCES.	90
8.3. NOTION DE COHERENCE INTERNE.	91
8.4. INCERTITUDE MINERALOGIQUE	91
8.5. AUTRES TYPES D'INFORMATION	92
8.6. GENERATION D'UN NOUVEL OUTIL	93
9. Conclusion	95
10. Bibliographie.....	97

Liste des tableaux

Tableau 1 - Unités de base du système international (SI).....	11
Tableau 2 - Unités dérivées du système international (SI).....	11
Tableau 3 - Valeurs des constantes physico-chimiques fondamentales recommandées par le CODATA et le NIST (http://physics.nist.gov/cuu/Constants/).....	12
Tableau 4 - Propriétés thermodynamiques. Description, symbole, unités	14
Tableau 5 - Enthalpie et enthalpie libre de formation de l'akermanite, suivant les auteurs et les bases de données	22
Tableau 6 - Résumé des types de calculs réalisés par PMATCHC ; modifié d'après Pearson et al. (2001). E = donnée entrée, 0 = entrée fixée à 0, C = donnée calculée, c-	

0 = calcul dont le résultat est 0, — = (cellule vide) donnée non renseignée ou données insuffisantes pour effectuer les calculs.....	25
Tableau 7 - Propriétés mesurées en fonction de la nature du calorimètre considéré.....	30
Tableau 8 - Relations thermodynamiques associées à la mesure par voie calorimétrique	30
Tableau 9 - Exemples de calcul de la capacité calorifique absolue d'un composé par l'approximation de l'enthalpie de réaction constante ; mise en évidence des limites de la méthode (application aux carbonates).....	39
Tableau 10 - Contributions de la température dans l'équation (32), modifié d'après Puigdomènech et al. (1999).....	41
Tableau 11 - Capacité calorifique de réaction, à 25°C, 1 bar, pour diverses réactions isocoulombiques, isoélectriques, ou ni l'un ni l'autre, en phase aqueuse (données d'après slop98.dat).....	44
Tableau 12 - Volume molaire, entropie standard absolue et capacité calorifique des eaux structurale et zéolitique, d'après Helgeson et al. (1978) et propriétés de l'eau d'hydratation des hydrates, calculées à partir du recueil réalisé par Mercury et al. (2001).....	51
Tableau 13 - Produits de solubilité des pôles purs et de la solution solide $Ca_{2/3}Mg_{1/6}Pb_{1/6}CO_3$ avec entropie de mélange.....	56
Tableau 14 - Energies libres de Gibbs standard de formation des briques élémentaires de verre à partir des éléments, énergies libres de Gibbs standard et constantes d'équilibre des réactions de dissolution de ces briques à 25°C, 1 bar, en cohérence avec la base THERMODDEM.....	66
Tableau 15 - Liste des bulletins édités par le US Bureau of Mines en relation avec la compilation de données thermodynamiques.....	81
Tableau 16 - Caractéristiques des principales compilations disponibles au BRGM.....	113
Tableau 17 - Statut et références des principales bases de données disponibles au BRGM.....	114
Tableau 18 - Bases de données de constantes d'échange.....	118

Liste des annexes

Annexe 1 Liste des bases de données disponibles au BRGM ou téléchargeables sur internet.....	111
Annexe 2 Autres bases de données.....	115

1. Introduction

Pour répondre aux recommandations de l'Europe sur la diminution de la consommation des matières premières minérales, outre la réorganisation des procédés industriels, un recyclage de plus en plus poussé des sous produits de l'activité industrielle devra être fait. Mais cette réutilisation devra être de plus en plus respectueuse de l'environnement et les règles d'usages seront de plus en plus contraignantes. Ainsi la politique de gestion des déchets connaît ces dernières années une très forte impulsion vers l'évaluation et la prévision de leur devenir physico-chimique. Ceci s'est traduit concrètement au niveau européen par la mise en place de démarches normatives (mesures de capacités de neutralisation acido-basiques, lixiviation à pH contrôlé, lixiviation en batch, lixiviation en percolation ascendante, essais de lixiviation sur monolithe,...) susceptibles de fournir des données pour l'établissement des modèles, et par une utilisation de plus en plus fréquente des codes de calcul géochimique et hydrodynamique. Mais l'analyse factuelle des besoins pour rationaliser la démarche démontre le manque d'organisation des connaissances nécessaires pour optimiser la démarche dans le domaine des déchets et l'absence de données de bases nécessaires aux modélisations.

Le projet THERMODDEM vise à contribuer à l'amélioration de l'état constaté par le développement d'outils d'aide à modélisation géochimique dans le domaine des déchets. La première étape du projet consiste à identifier les phases minérales clés, en fonction d'un contexte donné, pour pouvoir par la suite en tenir compte dans les modèles numériques. Mais un code géochimique nécessite de prendre en compte non seulement la formule cristallographique mais aussi les propriétés thermodynamiques de cette phase. Ces propriétés sont répertoriées dans des bases de données. Lorsque ces propriétés ne sont pas connues, il existe des techniques d'estimation (Chermak et Rimstidt 1989, Robinson et Haas 1983). Malgré cela, les méthodes d'estimation utilisent les propriétés thermodynamiques d'autres phases. Les bases de données thermodynamiques sont donc incontournables et font l'objet du présent rapport de synthèse.

Dans le cadre de ce document, plusieurs domaines ou phases ne seront que peu ou pas traités étant donné le contexte :

- Les solutions autres que les solutions aqueuses. Sous ce terme sont regroupées des collections s'appliquant à des liquides obtenus par fusion à hautes températures. Elles concernent directement les métallurgistes et les auteurs travaillant dans le domaine des liquides ioniques au sens large.
- Les composés organiques (solides, liquides ou volatiles).
- Les bases et codes s'appliquant à des solutions aqueuses possédant une force ionique supérieure à 1 (ceci fera l'objet d'une réflexion lors d'une phase ultérieure).
- Les bases portant sur les réactions entre phases gazeuses.

En revanche, une revue des bases de données thermodynamiques nécessite d'aborder un certain nombre de notions, lesquelles sont détaillées dans les différents chapitres du présent document. Le chapitre 2 rappelle les notions et relations thermodynamiques fondamentales. Le chapitre 3 présente les possibles étapes de recherche et de sélection d'une donnée ou d'un jeu de données thermodynamique(s), aboutissant éventuellement à la constitution ou à l'alimentation –et donc à la gestion– d'une base de données. Les chapitres 4 et 5 présentent respectivement les modes d'acquisition expérimentale et d'estimation formelle de propriétés thermodynamiques qui peuvent être employés lorsque celles-ci font défaut. Le chapitre 6 présente un aperçu général des différents types de bases de données thermodynamiques disponibles et les caractéristiques qui les distinguent. Le chapitre 7 recense les différents organismes qui, à travers le monde, participent à la collecte de données et à la gestion de bases de données. Enfin, une discussion sur les informations reportées dans les chapitres précédents est menée dans le chapitre 8.

2. Rappels préliminaires

Ce chapitre constitue un glossaire permettant de définir l'ensemble des grandeurs utilisées dans la suite du document. Les équations de base qui relient les propriétés entre elles sont également indiquées.

Mais au préalable, sachant que plusieurs propriétés thermodynamiques ne sont pas absolues, mais mesurent plutôt des variations énergétiques, il est nécessaire de préciser la convention choisie pour définir l'état standard.

2.1. UNITES ET CONSTANTES FONDAMENTALES

Le système d'unités utilisé est le système international (SI). Les unités de base de ce système ayant un intérêt pour THERMODDEM sont rassemblées dans le Tableau 1. Les unités dérivées des unités de base sont rassemblées dans le Tableau 2.

<i>Quantité Physique</i>	<i>Nom</i>	<i>Symbole</i>
longueur	mètre	m
masse	kilogramme	kg
temps	seconde	s
courant électrique	ampère	A
température	kelvin	K
Quantité de matière	mole	mol

Tableau 1 - Unités de base du système international (SI)

<i>Quantité Physique</i>	<i>Nom</i>	<i>Symbole</i>	<i>Unités SI</i>	<i>Autres unités</i>
Energie	joule	J	N·m	cal
force	newton	N	Kg·m·s ⁻²	
pression	pascal	Pa	N·m ⁻²	bar
charge électrique	coulomb	C	A·s	
différence de potentiel électrique	volt	V	J·s ⁻¹ ·A ⁻¹	

Tableau 2 - Unités dérivées du système international (SI)

Indiquons que, dans beaucoup de bases, l'énergie, la température et la pression sont encore respectivement mesurées en cal (calories), °C et bar, et que les volumes peuvent être molaires mais aussi massiques. Les règles de conversion à appliquer pour retrouver les unités SI sont :

- $4.184 \text{ J} = 1 \text{ cal}$.
- $T \text{ (K)} = t \text{ (}^\circ\text{C)} + 273.15$, où T est la température absolue en K, et t est la température en °C.
- $1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar}$.

Les constantes fondamentales utilisées dans le cadre de ce travail sont rassemblées dans le Tableau 3.

Quantité	Symbole	Valeur
Charge de l'électron	e	$1.602\ 176\ 53 \times 10^{-19} \text{ C}$
Nombre d'Avogadro	N_A	$6.022\ 1415 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	F	$96\ 485.3383 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	R	$8.314\ 472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	$1.3806505 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Tableau 3 - Valeurs des constantes physico-chimiques fondamentales recommandées par le CODATA et le NIST (<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/>)

2.2. ETAT STANDARD, CONVENTION

Une base de données thermodynamiques contient des propriétés qui, par définition, doivent être indépendantes des contraintes liées aux contextes d'utilisation de ces données. Cela conduit à définir un état standard de référence auquel correspondent les valeurs des propriétés thermodynamiques rassemblées dans la base de données. On trouvera sur ce point une discussion intéressante dans Weissbrod (1984) et dans Lassin (2000). La convention choisie pour définir l'état standard dans le projet THERMODDEM est celle retenue par Helgeson *et al.* (1981). Cela se justifie du fait que la modélisation géochimique fait nécessairement intervenir la notion de réactions hétérogènes de type minéral – solution aqueuse. Or, la plupart des codes de calcul géochimique utilisent des bases de données dont la partie dédiée aux espèces aqueuses découle largement des travaux de l'équipe dirigée par H.C. Helgeson, et qui ont abouti au fameux modèle HKF (équation de Helgeson-Kirkham-Flowers en abrégé).

Cette convention sur la définition de l'état standard peut s'énoncer comme suit. *Pour être dans son état standard, une substance électriquement neutre doit être pure et stable dans une phase donnée. Si la phase est condensée, l'activité du corps reste unitaire à toutes les températures et les pressions pour lesquelles la phase est conservée. Si la phase est gazeuse, l'état standard n'est défini que pour une pression de référence spécifiée, correspondant à la fugacité unitaire du gaz, quelle que soit la*

température. En ce qui concerne les espèces aqueuses, chargées ou neutres, leur état standard est défini pour une dilution hypothétiquement infinie, à toutes températures et pressions pour lesquelles la solution aqueuse existe.

Ce dernier point concerne tout particulièrement les bases répertoriant les constantes d'équilibre. En effet, une constante d'équilibre (cf. § 2.3) est une propriété thermodynamique qui doit être intrinsèque pour pouvoir être utilisée dans des contextes géochimiques divers. Il convient alors de vérifier que les valeurs de constantes reportées prennent bien en compte l'extrapolation à dilution infinie. Ceci est particulièrement important pour les constantes obtenues dans des solutions à forces ioniques élevées.

A la définition de l'état standard doivent être ajoutées des conditions de référence en température (T_r) et en pression (P_r), à partir desquelles les propriétés thermodynamiques standard de tout composé peuvent être calculées à toutes températures et pressions. Ces conditions de références sont classiquement $T_r = 298.15$ K (25°C) et $P_r = 0.1$ MPa (1 bar) encore notées T_0 , P_0 , dans l'ancienne nomenclature.

2.3. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES ET RELATIONS DE BASE

Les principales grandeurs thermodynamiques utilisées pour les calculs d'équilibres géochimiques sont la constante d'équilibre (K), l'énergie libre de Gibbs (G), l'enthalpie (H), l'entropie (S), la capacité calorifique (C_p) et le volume molaire (V). Ces grandeurs peuvent s'appliquer à des éléments, à des composés seuls, à des réactions de formation à partir des éléments, à des réactions chimiques homogènes ou hétérogènes, etc. Pour chacun de ces contextes, des nuances doivent être apportées à la description des propriétés thermodynamiques (cf. Tableau 4).

Le cas échéant, d'autres propriétés thermodynamiques, électrostatiques ou parfois structurales peuvent s'avérer nécessaires pour l'estimation des grandeurs thermodynamiques principales de certains composés. Ces propriétés sont décrites, dans la suite du document, en même temps que la méthode d'estimation qui les utilise.

Les différentes propriétés thermodynamiques reportées dans le Tableau 4 sont reliées les unes aux autres. Les principales relations sont données ci-dessous.

La constante d'équilibre de réaction, $\log K$, est reliée à l'énergie libre de Gibbs standard de réaction selon :

$$R \cdot T \cdot \ln K = R \cdot T \cdot \ln 10 \cdot \log K = -\Delta G_r^\circ. \quad (1)$$

L'énergie libre de Gibbs standard de réaction est reliée à l'enthalpie et à l'entropie standard de réaction selon :

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ. \quad (2)$$

De même, pour les propriétés standards de formation à partir des éléments, on a :

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \cdot \Delta S_f^\circ . \quad (3)$$

<i>Propriété thermodynamique, description</i>	<i>Symbole</i>	<i>Unités</i>
<i>Propriétés individuelles molaires standard</i>		
Energie libre de Gibbs de formation à partir des éléments	ΔG_f°	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie de formation à partir des éléments	ΔH_f°	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Entropie de formation à partir des éléments	ΔS_f°	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacité calorifique de formation à partir des éléments	$\Delta C_{P,f}^\circ$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Entropie absolue (de 3 ^e loi)	S°	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacité calorifique	C_P°	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Volume	V°	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
Energie libre de Gibbs apparente	ΔG_a°	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie apparente	ΔH_a°	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>Propriétés réactionnelles molaires standard</i>		
Energie libre de Gibbs de réaction	ΔG_r°	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie de réaction	ΔH_r°	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Entropie de réaction	ΔS_r°	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacité calorifique de réaction	$\Delta C_{P,r}^\circ$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Volume de réaction	ΔV_r°	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante d'équilibre de réaction	$\log K$	—

Tableau 4 - Propriétés thermodynamiques. Description, symbole, unités

Les propriétés standard de réaction ΔX_r° (où $X = G, H, S, C_P, V$) peuvent être calculées à partir des propriétés standard de formation à partir des éléments ΔX_f° selon :

$$\Delta X_r^\circ = \sum \Delta X_f^\circ (\text{produits}) - \sum \Delta X_f^\circ (\text{réactants}). \quad (4)$$

Les propriétés standard de formation à partir des éléments telles que l'entropie et la capacité calorifique peuvent être calculées à partir des propriétés standard absolues des composés et des éléments constitutifs. Pour des composés neutres, on a :

$$\Delta S_f^\circ = S^\circ - \sum S^\circ (\text{éléments}) \quad (5a)$$

$$\text{et } \Delta C_{P,f}^\circ = C_P^\circ - \sum C_P^\circ (\text{éléments}). \quad (6a)$$

Pour des composés électriquement chargés, on a :

$$\Delta S_f^\circ = S^\circ - \sum S^\circ (\text{éléments}) + n S^\circ(e^-) \quad (5b)$$

$$\text{et } \Delta C_{P,f}^\circ = C_P^\circ - \sum C_P^\circ (\text{éléments}) + n C_P^\circ(e^-), \quad (6b)$$

où n est la charge du composé et e^- représente l'électron.

On peut également définir un volume standard de formation ΔV_f° ainsi que cela est sous-entendu dans la relation (4) appliquée aux volumes, soit :

$$\Delta V_f^\circ = V^\circ - \sum V^\circ (\text{éléments}). \quad (5c)$$

Dans la relation (4), les propriétés thermodynamiques standard de formation à partir des éléments, telles que l'entropie et la capacité calorifique et le volume, peuvent être substituées par leur expression sous la forme des relations (5) ou (6). Les éléments et les électrons formant les produits sont compensés par ceux formant les réactants. Alors, l'entropie, la capacité calorifique et le volume molaire standard de réaction ΔX_r° (où $X = S, C_P, V$) peuvent être calculés à partir des propriétés standard absolues des composés :

$$\Delta X_r^\circ = X^\circ(\text{produits}) - X^\circ(\text{réactants}). \quad (7)$$

Le cas de l'énergie libre de Gibbs et de l'enthalpie apparentes standard est traité plus loin (cf. § 1.5.).

2.4. VARIATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES STANDARD AVEC LA TEMPERATURE ET LA PRESSION

Les relations (1) à (7) permettent de relier, entre elles et pour tout couple de température et de pression (T, P), les différentes propriétés thermodynamiques standard de composés ou de réactions. Lorsque la température et la pression varient, ou lorsqu'on se réfère à la température (T_r) et à la pression (P_r) de référence, de nouvelles relations sont nécessaires. Ainsi, l'enthalpie et l'entropie standard de formation à partir des éléments à la température T et à la pression P peuvent être exprimées à partir de leur valeur à (T_r, P_r), cf. Helgeson *et al.* (1978) :

$$\Delta H_{f,T,P}^{\circ} = \Delta H_{f,T_r,P_r}^{\circ} + \int_{T_r}^T \Delta C_{P,f}^{\circ} \cdot dT + \int_{P_r}^P \left[\Delta V_f^{\circ} - T \cdot \left(\frac{\partial \Delta V_f^{\circ}}{\partial T} \right)_P \right] \cdot dP \quad (8)$$

et

$$\Delta S_{f,T,P}^{\circ} = \Delta S_{f,T_r,P_r}^{\circ} + \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_{P,f}^{\circ}}{T} \cdot dT - \int_{P_r}^P \left(\frac{\partial \Delta V_f^{\circ}}{\partial T} \right)_P \cdot dP \quad (9)$$

Par suite, l'énergie libre de Gibbs standard de formation à partir des éléments, à T et P , peut être exprimée à partir de sa valeur à (T_r, P_r) , en combinant les relations (3), (8) et (9). Il vient :

$$\Delta G_{f,T,P}^{\circ} = \Delta G_{f,T_r,P_r}^{\circ} - (T-T_r) \cdot \Delta S_{f,T_r,P_r}^{\circ} + \int_{T_r}^T \Delta C_{P,f}^{\circ} \cdot dT - T \cdot \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_{P,f}^{\circ}}{T} \cdot dT + \int_{P_r}^P \Delta V_f^{\circ} \cdot dP \quad (10)$$

Des équations semblables aux relations (8) à (10) s'appliquent respectivement à l'enthalpie, à l'entropie et à l'énergie libre de Gibbs standard de réaction. Il suffit, dans ces expressions, de remplacer l'indice f par l'indice r . En particulier, l'énergie libre de Gibbs standard de réaction permet d'exprimer la constante d'équilibre $K(T,P)$ en fonction de sa valeur à (T_r, P_r) :

$$\log K_{T,P} = \log K_{T_r,P_r} - \frac{1}{R \ln 10} \left\{ \Delta H_{r,T_r,P_r}^{\circ} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{T} \int_{T_r}^T \Delta C_{P,r}^{\circ} \cdot dT - \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_{P,r}^{\circ}}{T} \cdot dT + \frac{1}{T} \int_{P_r}^P \Delta V_r^{\circ} \cdot dP \right\} \quad (11)$$

A pression constante P , l'équation (11) se réécrit :

$$\log K_{T,P} = \log K_{T_r,P} - \frac{1}{R \ln 10} \left\{ \Delta H_{r,T_r,P_r}^{\circ} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{T} \int_{T_r}^T \Delta C_{P,r}^{\circ} \cdot dT - \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_{P,r}^{\circ}}{T} \cdot dT \right\} \quad (12)$$

Alors, si la capacité calorifique standard de la réaction considérée est nulle, l'expression (12) se réduit à l'approximation de van t'Hoff :

$$\log K_{T,P} = \log K_{T_r,P} - \frac{\Delta H_{r,T_r,P_r}^{\circ}}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (13)$$

Différents polynômes existent pour l'extrapolation de la capacité calorifique à haute température :

- 3 coefficients, convention de classique de Maier-Kelley
- 4 coefficients, La Iglesia et Félix (1994)

- 5 coefficients, convention de Berman (1988), encore appelée convention Haas-Fisher
- 6 coefficients, JANAF Tables (Chase, 1998)
- 7 coefficients, convention de Holland et Powell (1990)

De façon relativement générale, la dépendance de la capacité calorifique absolue d'un composé à la température peut être décrite par l'expression :

$$C_p^o(T) = a + b T + c T^2 + d T^{-0.5} + e T^{-2} + f T^{-3}, \quad (14)$$

où, pour un composé donné, les paramètres a , b , c , d , e , f ne sont pas tous nécessaires. Ainsi, l'équation (14) correspond à l'équation de Maier-Kelley (Maier et Kelley, 1923) lorsque les seuls paramètres non nuls sont a , b et e . Dans ce dernier cas, les termes "intégrale" de l'équation (12) peuvent être développés de façon explicite :

$$\int_{T_r}^T \Delta C_{P,r}^o \cdot dT = \Delta a_r (T - T_r) + \frac{\Delta b_r}{2} (T^2 - T_r^2) - \Delta e_r \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right), \quad (15)$$

$$\text{et } \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_{P,r}^o}{T} \cdot dT = \Delta a_r \ln \frac{T}{T_r} + \Delta b_r (T - T_r) - \frac{\Delta e_r}{2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right); \quad (16)$$

où Δa_r , Δb_r et Δe_r , sont les coefficients de Maier-Kelley pour la capacité calorifique de la réaction considérée. Ils sont calculés à partir des coefficients individuels de la capacité calorifique des réactants et des produits impliqués, selon l'expression (7). Alors, compte tenu des équations (15) et (16), la relation (12) peut être réécrite sous la forme bien connue (Parkhurst et Appelo, 1999 ; Pearson *et al.*, 2001) :

$$\log K_{T,P} = A + B T + C T^{-1} + D \log T + E T^{-2}, \quad (17)$$

$$\text{où } A = \log K_{T_r,P} + \frac{1}{R \ln 10} \left(\frac{\Delta H_{r,T_r,P_r}^o}{T_r} - (1 + \ln T_r) \Delta a_r - T_r \Delta b_r + \frac{\Delta e_r}{2 T_r^2} \right), \quad (18)$$

$$B = \frac{\Delta b_r}{2 R \ln 10}, \quad (19)$$

$$C = \frac{1}{R \ln 10} \left(-\Delta H_{r,T_r,P_r}^o + T_r \Delta a_r + \frac{T_r^2 \Delta b_r}{2} - \frac{\Delta e_r}{T_r} \right), \quad (20)$$

$$D = \frac{\Delta a_r}{R}, \quad (21)$$

$$\text{et } E = \frac{\Delta e_r}{2R \ln 10}. \quad (22)$$

Notons que le paramètre A (éq. 18) peut dépendre de la pression *via* le terme $\log K(T_r, P)$, avec :

$$\log K_{T_r, P} = \log K_{T_r, P_r} - \frac{1}{R T_r \ln 10} \int_{P_r}^P \Delta V_r^o \cdot dP. \quad (23)$$

Concernant les espèces aqueuses, le calcul de la capacité calorifique à toutes températures se fait dans le cadre du modèle HKF-révisé (Helgeson *et al.*, 1981 ; Tanger et Helgeson, 1988 ; Shock *et al.*, 1992) dès lors que les paramètres requis sont connus. Dans le cas contraire, on peut faire appel à des méthodes d'estimation, lesquelles sont décrites dans la suite du document (cf. § 5).

De même que pour la capacité calorifique, les autres propriétés thermodynamiques standard des espèces aqueuses sont calculées, à toutes températures et pressions, à l'aide du modèle HKF-révisé lorsque cela est possible, *i.e.* lorsque les paramètres requis sont connus. Dans le cas contraire, il faut chercher à estimer les paramètres HKF ou les propriétés thermodynamiques elles-mêmes (Shock *et al.*, 1997), ou bien à formuler des hypothèses de calcul raisonnables (cf. § 5).

2.5. CAS PARTICULIER DU MODELE HKF : LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES STANDARD APPARENTES

Le modèle HKF-révisé est implanté dans le code de calcul SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992). La base de données associée, dont la version la plus récente est "Slop98.dat", est spécifique au modèle HKF-révisé. Pour chaque composé (solide, gaz ou espèce aqueuse), Helgeson et ses collaborateurs y ont reporté l'énergie libre de Gibbs et l'enthalpie standard de formation à partir des éléments dans les conditions de référence, ainsi que l'entropie standard, la capacité calorifique standard et le volume absolu dans les conditions de référence. Pour ces trois dernières grandeurs, il ne s'agit pas de propriétés de formation à partir des éléments.

Toutefois, pour évaluer les effets de la température et de la pression sur la stabilité des divers composés, le code SUPCRT92 utilise des expressions semblables aux relations (8) à (10), mais dans lesquelles, l'entropie, la capacité calorifique et le volume de formation à partir des éléments sont respectivement remplacé par l'entropie, la capacité calorifique et le volume absolu du composé considéré. Il en résulte que les propriétés thermodynamiques calculées ne sont pas des propriétés de formation à partir des éléments, mais des propriétés apparentes individuelles, indiquées par un indice *a*. Ainsi, l'énergie libre de Gibbs apparente standard à toute température et pression, $\Delta G_{a, T, P}^o$, est donnée par :

$$\Delta G_{a,T,P}^{\circ} = \Delta G_{f,T_r,P_r}^{\circ} - (T-T_r) \cdot S_{T_r,P_r}^{\circ} + \int_{T_r}^T C_P^{\circ} \cdot dT - T \cdot \int_{T_r}^T \frac{C_P^{\circ}}{T} \cdot dT + \int_{P_r}^P V^{\circ} \cdot dP, \quad (24)$$

et l'enthalpie apparente standard à T et P , $\Delta H_{a,T,P}^{\circ}$, est donnée par :

$$\Delta H_{a,T,P}^{\circ} = \Delta H_{f,T_r,P_r}^{\circ} + \int_{T_r}^T C_P^{\circ} \cdot dT + \int_{P_r}^P \left[V^{\circ} - T \cdot \left(\frac{\partial V^{\circ}}{\partial T} \right)_P \right] \cdot dP. \quad (25)$$

L'entropie standard absolue (ou de 3^e loi) à T et P , $S_{T,P}^{\circ}$, est donnée par :

$$S_{T,P}^{\circ} = S_{T_r,P_r}^{\circ} + \int_{T_r}^T \frac{C_P^{\circ}}{T} \cdot dT - \int_{P_r}^P \left(\frac{\partial V^{\circ}}{\partial T} \right)_P \cdot dP. \quad (26)$$

L'avantage recherché avec une telle écriture est de s'affranchir de la contribution des éléments aux variations des propriétés thermodynamiques des composés lorsque la température et la pression varient. En effet, dans la pratique, l'intérêt est généralement porté sur les équilibres réactionnels entre réactants et produits, et pour lesquels les contributions des éléments se compensent mutuellement. Alors, les propriétés thermodynamiques standard de réaction sont données par une expression semblable à la relation (4) :

$$\Delta X_r^{\circ} = \sum \Delta X_a^{\circ} (\text{produits}) - \sum \Delta X_a^{\circ} (\text{réactants}), \quad (27)$$

où $X = G, H$. Pour les autres propriétés thermodynamiques réactionnelles (S, C_P, V), la relation (7) peut être appliquée :

$$\Delta X_r^{\circ} = X^{\circ}(\text{produits}) - X^{\circ}(\text{réactants}). \quad (7)$$

N.B. : Dans les conditions de référence, les propriétés thermodynamiques apparentes sont confondues avec les propriétés thermodynamiques de formation. L'approche adoptée dans SUPCRT92 ne modifie donc pas la nature des propriétés thermodynamiques renseignées dans la base de données, par comparaison avec les autres bases de données.

3. Exemple de recherche d'une propriété thermodynamique

Pour bien comprendre la diversité et la complexité des questions qui se posent au modélisateur au cours de la recherche d'une donnée thermodynamique, nous allons prendre l'exemple de la recherche de l'enthalpie libre de formation ΔG_f° et de l'enthalpie de formation ΔH_f° d'une phase minérale appartenant à une famille minérale bien représentée dans les résidus de procédés thermiques, à savoir l'akermanite, appartenant à la famille des sorosilicates.

3.1. PREMIERE ETAPE : SELECTION DE BASES DE DONNEES

Parmi la vingtaine de bases en notre possession, cette phase apparaît uniquement dans :

- Slop98.dat et l'ensemble des bases construites autour de SUPCRT92 (Shock 1998, Johnson et al. 1992)
- Holland et Powell (1990)
- Gottschalk (1997)
- Berman (1988)
- Chatterjee et al. (1998)
- Robie et Hemingway (1995)

3.2. SECONDE ETAPE : COMPARAISON DES VALEURS ET DES SOURCES

Pour chaque base de données, le tableau 1 indique les valeurs de ΔG_f° et/ou de ΔH_f° de l'akermanite, ainsi que les sources auprès desquelles ont été collectées ces valeurs.

On remarque rapidement que certaines bases ne fournissent pas le ΔG_f° . En revanche, elles renseignent sur la valeur de l'entropie de troisième loi S° et le ΔH_f° . ΔG_f° pourrait donc être calculé à partir de la valeur de l'enthalpie et de l'entropie de troisième loi. Malheureusement, ce calcul suppose de connaître l'entropie des éléments dans leur état fondamental. Les auteurs des différentes bases ne fournissent pas cette donnée, à l'exception de Robie et Hemingway (1995). Les valeurs des propriétés des éléments dans leur état de référence fournies par Robie et Hemingway (1995) sont proches de celles données par l'organisme international CODATA (Cox et al., 1989). La différence majeure est trouvée sur le calcium (42.90 contre 41.59 j.mol⁻¹).

¹.K⁻¹ pour la compilation CODATA). Les valeurs fournies par CODATA devraient être utilisées par tous les auteurs de bases de données puisqu'il s'agit de l'organisme international de référence. Malheureusement la compilation CODATA (Cox et al., 1989) ne couvre que 34 éléments.

Si l'idée poursuivie est d'identifier et d'évaluer les propriétés à partir des mesures expérimentales, les bases Slop98.dat et Chatterjee *et al.* (1998) posent un problème puisqu'elles renvoient à d'autres compilations. La base Slop98.dat fournit la référence Helgeson *et al.* (1978). L'examen de cette source montre que les propriétés de l'akermanite ont été recalculées sur la base des expérimentations de Walter (1963) et de Yoder (1968) en utilisant pour l'entropie les données de Weller et Kelley (1963) et celles de Pankratz et Kelley (1964) pour la capacité calorifique. Robie et Hemingway utilisent ces mêmes références auxquelles ils ajoutent Hemingway et al. (1986) et Brousse et al. (1984). Malgré cette similitude de référence et au terme d'une synthèse dont les modalités ne sont pas précisées, Robie et Hemingway (1995) obtiennent une enthalpie libre de formation supérieure de 11750 J/moles à celle fournie par Shock (1998), ce qui est loin d'être négligeable (cela correspond à un écart de 2.1 unités log sur la valeur d'une constante de solubilité à 25°C). Il faut préciser qu'à aucun moment les auteurs ne précisent les calculs réalisés, ce qui pose problème en particulier lorsque plusieurs sources sont référencées pour la même propriété thermodynamique. Pour les autres données, on distinguera la base de Holland et Powell (1990) qui possède des références différentes et plus anciennes. Les bases restantes (Gottschalk, 1997 ; Berman, 1988 et Robie et Hemingway, 1995) possèdent toutes la référence Hemingway *et al.* (1986). Cela peut expliquer le faible écart constaté sur la valeur du ΔH_f° de l'akermanite. Pour choisir une constante pour la modélisation géochimique, on serait tenté de ne retenir que les données de Robie et Hemingway (1995) parce qu'un des auteurs (Hemingway) a produit lui-même les données expérimentales concernant cette phase.

Base de données	Référence originale	Nature de la référence originale	ΔG_f° (kJ/mol)	ΔH_f° (kJ/mol)
Slop98.dat	Helgeson <i>et al.</i> , 1978	Compilation, mise en cohérence et estimations	-3679.25	-3876.46
Holland et Powell (1990)	Osborn et Shairer, 1941 Yoder, 1968 Walter, 1963.	Données Brutes		-3866.20
Gottschalk (1997)	Charlu <i>et al.</i> , 1981 Hemingway <i>et al.</i> , 1986 Brousse <i>et al.</i> , 1984	Données brutes		-3863.68
Berman (1988)	Hemingway <i>et al.</i> , 1986 Pankratz et Kelley, 1964	Données brutes	-3663.79	-3860.44
Chatterjee <i>et al.</i> (1998)	Robie et Hemingway, 1995 Berman, 1988	Compilations et mises en cohérence pour Berman (1988)		-3862.92
Robie et Hemingway (1995)	Hemingway <i>et al.</i> , 1986 Brousse <i>et al.</i> , 1984	Données brutes	-3667.50	-3864.80

Tableau 5 - Enthalpie et enthalpie libre de formation de l'akermanite, suivant les auteurs et les bases de données

L'exercice démontre que les bases de données thermodynamiques ne référencent pas forcément des données brutes mais aussi des données pouvant provenir d'autres compilations, voire de méthodes d'estimations. Il est donc indispensable de vérifier l'origine des sources. D'autant plus que certaines références sont parfois déconcertantes :

- 2 références « written communication » dans Robie et Hemingway (1995)
- 6 références « corrected value from » dans Slop98
- 1 référence « personal calculation » dans Slop98

3.3. EXEMPLE DE GESTION D'UNE BASE DE DONNEES : LE PROGRAMME PMATCHC (PEARSON *et al.*, 2001)

Le recueil de données thermodynamiques, leur comparaison, leur sélection et éventuellement leur révision en fonction de travaux émergents nécessite un outil de gestion adapté. Les relations renseignées dans les sections précédentes peuvent être exploitées dans le cadre d'un programme de gestion de base de données thermodynamiques. Celui développé par Pearson *et al.* (2001), associé à la base de données GEMS/PSI (cf. § 6.5.4) et présenté ici à titre d'exemple, est appelé PMATCHC¹. L'objectif premier de ce programme est de tirer un maximum d'informations à partir des données renseignées par l'utilisateur, sachant que la priorité est donnée aux données de réaction. Le second objectif est d'assurer une cohérence interne de la base, à la fois entre les différentes propriétés thermodynamiques caractérisant un même composé et entre les différents composés pour une même propriété thermodynamique. Dans leur programme Pearson *et al.* (2001) ont intégré 23 configurations de données possibles pour un même composé parmi l'ensemble des configurations théoriquement envisageables. Ces 23 configurations sont classées en six grandes catégories, en fonction de la nature des données renseignées :

- 1) calculs basés sur les coefficients du $\log K_{T,P}$ de l'équation (17),
- 2) calculs basés sur les propriétés standard de réaction (autres que les coefficients du $\log K$),
- 3) calculs basés sur les propriétés standard de formation à partir des éléments,
- 4) calculs basés sur les propriétés mixtes réactionnelles et individuelles,
- 5) calculs basés sur la donnée d'une unique propriété (ce qui limite fortement la quantité de propriétés pouvant être calculées),
- 6) calculs basés sur les propriétés absolues individuelles.

A titre d'illustration, l'ensemble des configurations retenues par Pearson *et al.* (2001) est synthétisé dans le tableau 5. Y sont indiquées les données entrées, celles fixées à 0, celles calculées, celles dont le calcul donne 0, et les données nulles (non renseignées et/ou qui n'ont pu être calculées).

¹ Ce programme et le guide d'utilisation sont téléchargeables sur le site Internet : <http://les.web.psi.ch/Software/PMATCHC/>

Les configurations identifiées par Pearson *et al.* (2001) sont constituées de trois catégories d'information : les données *entrées*, les données *calculées*, et les données *nulles*.

Les données *entrées* sont celles renseignées par le(les) utilisateurs ayant travaillé sur la base considérée. Les données *calculées* sont déterminées à partir des données renseignées par le(les) utilisateurs, selon les relations (ou une de leurs combinaisons) reportées dans la section I. Les données calculées sont signalées dans la base et au programme de sorte qu'elles puissent être distinguées des données entrées, une fois les calculs de cohérence effectués. Les données *nulles* correspondent aux informations qui n'ont pu être renseignées ou calculées dans la base.

Afin de permettre au programme PMATCHC de compléter les calculs, il peut être intéressant de fixer la valeur de certaines propriétés thermodynamiques à zéro. Il s'agit, en général, de la capacité calorifique et/ou des coefficients de Maier-Kelley d'une réaction ou de formation à partir des éléments (ou encore absolus). Il peut également s'agir de coefficients de l'expression polynomiale du $\log K(T)$. De telles données sont considérées, dans PMATCHC, comme étant des données d'entrée. En outre, fixer une valeur nulle à une grandeur revient à formuler une hypothèse sur le comportement du composé correspondant. Il ne s'agit pas d'une action anodine : il faut pouvoir argumenter un tel choix (cf. § 5).

PMATCHC est un outil rigoureux de gestion de base de données thermodynamiques. Plusieurs aspects devraient cependant être ajoutés à cet outil afin d'augmenter son utilité et lui assurer une évolution régulière dans le temps. Il s'agit notamment de la notion d'aide à la modélisation géochimique par une information d'ordre minéralogique et géologique sur les phases minérales, et de la notion d'évolution dynamique de la base au moyen d'un réseau d'utilisateurs et d'une connexion sur le web. Sa complexité en fait un outil possédant l'ensemble des fonctionnalités requises mais mal adapté à la gestion de centaines de données. Cette opération spécifique nécessite en effet un accès rapide et transparent à une grande quantité d'informations, chose que ne permet pas le mode de consultation espèce par espèce du programme. De plus, la gestion des espèces de base et des espèces secondaires n'est pas transparente, elle semble être écrite « en dur » dans le code.

Pour ces raisons il a été choisi de développer un nouvel outil de gestion de données thermodynamiques dans le cadre du projet THERMODDEM.

Type d'entrée	Coef. du log K_{T,P_r}				Propriétés réactionnelles					Propriétés de formation				
N° de cas de figure	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Propriété														
Constante d'équilibre														
<i>A</i>	E	E	E	E	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
<i>B</i>	E	E	0	0	C	C	c-0	c-0	c-0	C	C	C	C	c-0
<i>C</i>	E	E	E	E	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
<i>D</i>	E	E	E	0	C	C	C	C	c-0	C	C	C	C	c-0
<i>E</i>	E	0	0	0	C	c-0	c-0	c-0	c-0	C	C	C	C	c-0
log K_{T_r,P_r}	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
Propriétés réactionnelles														
$\Delta G_{r,T_r,P_r}^\circ$	C	C	C	C	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	C	C	C	C	C
$\Delta H_{r,T_r,P_r}^\circ$	C	C	C	C	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	C	C	C	C	C
$\Delta S_{r,T_r,P_r}^\circ$	C	C	C	C	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	C	C	C	C	C
$\Delta C_{P,r,T_r}^\circ$	C	C	C	c-0	C	C	C	E	0	C	C	C	C	0
Δa_r	C	C	C	c-0	E	E	E	E ^{Cr}	0	C	C	C	C	0
Δb_r	C	C	c-0	c-0	E	E	0	0	0	C	C	C	C	0
Δe_r	C	c-0	c-0	c-0	E	0	0	0	0	C	C	C	C	0
Propriétés de formation														
Stœchiométrie	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
$\Delta G_{f,T_r,P_r}^\circ$	C	C	C	C	C	C	C	C	C	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}
$\Delta H_{f,T_r,P_r}^\circ$	C	C	C	C	C	C	C	C	C	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}
$\Delta S_{f,T_r,P_r}^\circ$	C	C	C	C	C	C	C	C	C	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}	E ^{III}
$\Delta C_{P,f,T_r}^\circ$	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	E	C
<i>a</i>	C	C	C	C	C	C	C	C	C	E	E	E	E ^{Cf}	C
<i>b</i>	C	C	C	C	C	C	C	C	C	E	E	0	0	C
<i>e</i>	C	C	C	C	C	C	C	C	C	E	0	0	0	C
Propriétés absolues														
S_{T_r,P_r}°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_{P,T_r}°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

E^{III} : entrée d'un triplet dont 2 éléments sont renseignés sur 3, le 3^e étant calculé pour cohérence ; E^{Cr} : entrée fixée égale au $\Delta C_{P,r,T_r}^\circ$; E^{Cf} : entrée fixée égale au $\Delta C_{P,f,T_r}^\circ$.

Tableau 6 - Résumé des types de calculs réalisés par PMATCHC ; modifié d'après Pearson et al. (2001). E = donnée entrée, 0 = entrée fixée à 0, C = donnée calculée, c-0 = calcul dont le résultat est 0, — = (cellule vide) donnée non renseignée ou données insuffisantes pour effectuer les calculs.

Type d'entrée	Propriétés mixtes, réactionnelles et individuelles										
N° de cas de figure	16	116a	116b	116c	116d	17	117a	117b	117c	117d	17a
Propriété											
Constante d'équilibre											
A	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
B	c-0	C	C	c-0	c-0	c-0	C	C	C	C	C
C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
D	c-0	C	C	C	C	c-0	C	C	C	C	C
E	c-0	C	c-0	c-0	c-0	c-0	C	C	C	C	C
$\log K_{T_r, P_r}$	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Propriétés réactionnelles											
$\Delta G_{r, T_r, P_r}^{\circ}$	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
$\Delta H_{r, T_r, P_r}^{\circ}$	E ^{II}	E ^{II}	E ^{II}	E ^{II}	E ^{II}	C	C	C	C	C	C
$\Delta S_{r, T_r, P_r}^{\circ}$	E ^{II}	E ^{II}	E ^{II}	E ^{II}	E ^{II}	C	C	C	C	C	C
$\Delta C_{P, r, T_r}^{\circ}$	0	C	C	C	E	0	C	C	C	C	C
Δa_r	0	E	E	E	E ^{Cr}	0	C	C	C	C	C
Δb_r	0	E	E	0	0	0	C	C	C	C	C
Δe_r	0	E	0	0	0	0	C	C	C	C	C
Propriétés de formation											
Stœchiométrie											
$\Delta G_{f, T_r, P_r}^{\circ}$	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
$\Delta H_{f, T_r, P_r}^{\circ}$	C	C	C	C	C	E ^{II}	C				
$\Delta S_{f, T_r, P_r}^{\circ}$	C	C	C	C	C	E ^{II}	E*				
$\Delta C_{P, f, T_r}^{\circ}$	C	C	C	C	C	C	C	C	C	E	E*
a	C	C	C	C	C	C	E	E	E	E ^{Cf}	0 ou E ^{Cf}
b	C	C	C	C	C	C	E	E	0	0	0
e	C	C	C	C	C	C	E	0	0	0	0
Propriétés absolues											
S_{T_r, P_r}°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	E*
C_{P, T_r}°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	E*

E^{II} : entrée d'un doublet dont 1 élément est renseigné sur 2, le 2^e étant calculé pour cohérence ;
E^{Cr} : entrée fixée égale au $\Delta C_{P, r, T_r}^{\circ}$; E^{Cf} : entrée fixée égale au $\Delta C_{P, f, T_r}^{\circ}$; E* : $\Delta S_{f, T_r, P_r}^{\circ}$ et $\Delta C_{P, f, T_r}^{\circ}$ peuvent, le cas échéant, être calculés de 2 manières différentes. PMATCHC compare alors les résultats obtenus et affiche un message d'erreur en cas d'écart supérieur à 0.01.

Tableau 6 - Résumé des types de calculs réalisés par PMATCHC ; modifié d'après Pearson et al. (2001). E = donnée entrée, 0 = entrée fixée à 0, C = donnée calculée, c-0 = calcul dont le résultat est 0, — = (cellule vide) donnée non renseignée ou données insuffisantes pour effectuer les calculs.

Type d'entrée	Donnée unique			Propriétés absolues			
N° de cas de figure	18	19	20	21a	21b	22a	22b
Propriété							
Constante d'équilibre							
A	E ^K	E ^K	E ^K	C	C	C	C
B	—	—	—	c-0	c-0	c-0	c-0
C	—	—	—	C	C	C	C
D	—	—	—	c-0	C	c-0	C
E	—	—	—	c-0	c-0	c-0	c-0
log K_{T_r,P_r}	E	C	C	C	C	C	C
Propriétés réactionnelles							
$\Delta G_{r,T_r,P_r}^{\circ}$	C	E	C	C	C	C	C
$\Delta H_{r,T_r,P_r}^{\circ}$	—	—	—	C	C	C	C
$\Delta S_{r,T_r,P_r}^{\circ}$	—	—	—	C	C	C	C
$\Delta C_{P,r,T_r}^{\circ}$	—	—	—	0	C	0	C
Δa_r	—	—	—	0	E ^{Cr}	0	E ^{Cr}
Δb_r	—	—	—	0	0	0	0
Δe_r	—	—	—	0	0	0	0
Propriétés de formation							
Stœchiométrie	E	E	E	E	E	E	E
$\Delta G_{f,T_r,P_r}^{\circ}$	C	C	E	C	C	E	E
$\Delta H_{f,T_r,P_r}^{\circ}$	—	—	—	E	E	C	C
$\Delta S_{f,T_r,P_r}^{\circ}$	—	—	—	C	C	C	C
$\Delta C_{P,f,T_r}^{\circ}$	—	—	—	C	C	C	C
a	—	—	—	C	C	C	C
b	—	—	—	C	C	C	C
e	—	—	—	C	C	C	C
Propriétés absolues							
S_{T_r,P_r}°	—	—	—	E	E	E	E
C_{P,T_r}°	—	—	—	—	E	—	E

E^K : entrée fixée égale au log K_{T_r,P_r} ; E^{Cr} : entrée fixée égale au $\Delta C_{P,r,T_r}^{\circ}$.

Tableau 6 - Résumé des types de calculs réalisés par PMATCHC ; modifié d'après Pearson et al. (2001). E = donnée entrée, 0 = entrée fixée à 0, C = donnée calculée, c-0 = calcul dont le résultat est 0, — = (cellule vide) donnée non renseignée ou données insuffisantes pour effectuer les calculs.

4. Acquisition expérimentale de constantes thermodynamiques.

Parmi les constantes figurant dans une base, il est important de rappeler que seules certaines sont effectivement mesurées, suivant la voie et les techniques utilisées. Il s'agit essentiellement de la capacité calorifique, de la chaleur de réaction et de la constante d'équilibre.

4.1. CALORIMETRIE.

La calorimétrie est l'étude des transferts thermiques. La calorimétrie permet la mesure des propriétés individuelles ou des grandeurs de réactions. Pour les substances individuelles, sont mesurées en calorimétrie les chaleurs de réaction et les capacités calorifiques. Les chaleurs de dissolution permettent de remonter aux enthalpies de formation par le biais de cycles de Born Haber (Drouet et al., 2003). Ces cycles reposent sur des mesures déjà effectuées, reprises de la littérature ou effectuées au laboratoire. L'entropie est recalculée en intégrant la courbe de capacité calorifique C_p (Johnson et al., 1992). L'énergie libre obtenue par calorimétrie résulte également d'un calcul secondaire à partir de l'enthalpie et de l'entropie de formation.

On distingue trois grandes familles de calorimètres :

- Les calorimètres adiabatiques. L'échantillon placé dans la cellule de mesure, la cellule est placée dans une enceinte isolée (autant que possible) de l'extérieur du point de vue des échanges thermiques. On mesure la différence entre la quantité de chaleur fournie au système (sous forme électrique) et celle dissipée par le système au cours du temps, pour une température donnée. Cette différence permet d'obtenir la capacité calorifique du contenu de la cellule en soustrayant la capacité de la cellule elle-même.
- Les calorimètres isothermes. L'enceinte n'est pas isolée thermiquement, l'énergie thermique se propage à l'extérieur du système, maintenu à une température constante. Ce flux de chaleur est mesuré en transformant l'énergie thermique en une autre quantité mesurable, telle qu'une tension (fluxmètre), une masse, un volume (calorimètre à transformation de phase).
- Les calorimètres d'analyse thermique différentielle (ATD) et d'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Il s'agit de mesurer les différences de flux de chaleur entre la cellule d'analyse, contenant l'échantillon, et la cellule de référence. Dans ce type de montage, le problème principal à résoudre est de déterminer une vitesse d'évolution de la température, suffisamment faible pour que les transformations dans l'échantillon restent proches des conditions d'équilibre, et suffisamment élevée pour avoir un signal mesurable.

La nature du calorimètre utilisé dépend de la propriété à mesurer. Le Tableau 7 dresse la liste des calorimètres associés à la mesure des propriétés thermodynamiques correspondantes.

Calorimètres	C_p	ΔH_{tr}	$\Delta H_{T1, T2}$	$\Delta H_{f,diss,dir}$
Adiabatique	++	++	0	0
Isotherme	0	+	++	++
DSC	+	++	0	+
ATD	0	+	0	+

C_p : capacité calorifique

ΔH_{tr} : enthalpie de transformation

$\Delta H_{T1, T2}$: variation d'enthalpie entre $T1$ et $T2$

$\Delta H_{f,diss,dir}$: enthalpies de formation, de dissolution et de réaction directe

0 : mal adapté ; + bien adapté ; ++ particulièrement bien adapté à la mesure

Tableau 7 - Propriétés mesurées en fonction de la nature du calorimètre considéré

L'entropie de troisième loi S° (absolue) s'obtient par intégration de la courbe de variation du C_p en fonction de la température depuis les températures les plus basses jusqu'à l'ambiante. L'entropie de la réaction de formation (entropie de seconde loi), ΔS° , nécessite de déduire de l'entropie absolue, l'entropie des éléments constitutifs dans leur état fondamental.

Le tableau 8 reprend les relations thermodynamiques permettant d'obtenir les valeurs des différentes propriétés thermodynamiques à partir des mesures calorimétriques.

Propriété	Voie	Relation	Commentaire
Enthalpie libre de formation ΔG_f°	Calcul	$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \cdot \Delta S_f^\circ$	
Enthalpie de formation ΔH_f°	Calorimétrie de réaction	$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{diss}^\circ - \sum \Delta H_{diss,i}^\circ$	Soustraction de la contribution des i constituants fondamentaux
Capacité calorifique C_p°	Calorimétrie basse température	$C_p^\circ = f(T)$	La fonction est un polynôme d'ordre 3 à 7 suivant les auteurs
Entropie de troisième loi S°	Calcul	$S^\circ = \int_0^{T_0} \frac{C_p(T)}{T} dT$	Intégration de la fonction $C_p(T)$
Entropie de seconde loi ΔS°	Calcul	$\Delta S^\circ = S^\circ - \sum S_i^\circ$	Soustraction de la contribution des i constituants fondamentaux

T : température

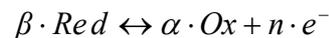
ΔH_{diss}° , $\Delta H_{diss,i}^\circ$: Enthalpie de dissolution du corps considéré et de ses i constituants fondamentaux

S_i° : Entropie des éléments i dans leur état fondamental

Tableau 8 - Relations thermodynamiques associées à la mesure par voie calorimétrique

4.2. EQUILIBRES EN SOLUTION A BASSE TEMPERATURE

Les données acquises par voie chimique sont de différentes natures. Globalement l'analyse de la solution permet d'obtenir une constante apparente de réaction qui inclut les valeurs des coefficients d'activité et qui suppose un modèle de spéciation pour les éléments dissous (Merino et Ransom, 1982). D'autres techniques sont également utilisées comme les cellules électrochimiques où l'on mesure la différence de potentiel résultant d'une transformation chimique ce qui permet de recalculer la constante d'équilibre via la relation de Nernst (McBeath et al., 1998). Soit la réaction d'oxydation entre un oxydant Ox et un réducteur Red :



où β , α et n sont les coefficients stœchiométriques affectés à chaque composant, la relation de Nernst s'écrit alors :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \left(\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right) \cdot \ln \left(\frac{a_{Ox}^{\alpha}}{a_{Red}^{\beta}} \right)$$

Avec : - ΔE , la force électromotrice mesurée
- ΔE^0 , la force électromotrice dans les conditions standards
- F , R et T , la constante de Faraday, la constante des gaz et la température absolue (cf. Tableau 3)
- a_{Ox} , l'activité du composant Ox dans la solution.

De toutes façons, les contraintes sont les mêmes que pour la technique précédente. En solution aqueuse, il est possible d'éviter de choisir un modèle de relation activité-composition en effectuant plusieurs mesures à différentes forces ioniques. Cela permet d'extrapoler la valeur à la dilution infinie (où les coefficients d'activité sont égaux à 1) (Grenthe et Wanner, 2000). De toutes manières, cette mesure reste sensible au modèle de spéciation retenu. De plus, l'équilibre doit être atteint à la fois depuis la sursaturation et depuis la sous saturation de la phase néoformée, de manière à s'assurer que la valeur obtenue ne dépend pas du temps d'équilibration (*i.e.* contraintes cinétiques).

Un point également important lorsque l'on réalise des expériences d'équilibration en solution aqueuse est de vérifier que les conditions expérimentales correspondent bien au système chimique souhaité. Cela concerne tout d'abord la phase minérale qui ne doit être composée que des éléments effectivement analysés (pas d'impuretés) et la solution aqueuse qui ne doit pas être modifiée par des paramètres extérieurs. On peut citer en particulier le cas des expériences réalisées dans les milieux alcalins pour déterminer la solubilité des minéraux appartenant aux milieux cimentaires. Il est bien rare que les expérimentateurs mentionnent un dispositif particulier pour éviter la carbonatation de leur système. Or, dans ces milieux à fort pH (10 à 14), la carbonatation peut intervenir très rapidement et fausser gravement les calculs de neutralité de la solution. De plus, le carbone inorganique peut également être incorporé dans les réseaux cristallins et modifier la composition de la phase solide.

4.3. EQUILIBRE EN SOLUTION A HAUTE TEMPERATURE

Une technique particulière tend à se généraliser aujourd'hui pour mesurer l'enthalpie de formation des minéraux. Il s'agit de la mesure à haute température dans des mélange d'oxydes fondus (Navrotsky, 1997), largement utilisée depuis une quinzaine d'années. Les phases à mesurer sont plongées (calorimétrie de chute) dans des bains à haute température, par exemple dans du borate de plomb, à 700°C. L'enthalpie de dissolution est mesurée, ainsi que l'enthalpie d'échauffement des constituants, ce qui permet ensuite d'obtenir l'enthalpie de formation de la phase étudiée. Cette technique a été utilisée sur de multiples systèmes. Des questions se posent lorsque les minéraux étudiés sont composés d'éléments volatiles comme l'eau, le carbone, le chlore, le fluor. D'après Navrotsky (1997), la question serait réglée pour le CO₂ et H₂O en imposant un flux de gaz rare dans la cellule de mesure. Le problème demeurerait en particulier pour le fluor. Cette technique semble éviter la non linéarité des chaleurs de dissolution mesurées pour les mélanges d'oxydes. En clair, cela éviterait d'être obligé de dissoudre un mélange d'oxyde dont la composition correspond exactement à celle du solide étudié, cela pour chaque solide. Il suffirait alors de mesurer la dissolution de chaque constituant une fois pour toutes puis de combiner les valeurs obtenues en fonction des proportions des phases étudiées. Notons toutefois que ce type de mesures allonge le cycle thermodynamique en ajoutant l'étape d'échauffement des constituants et de la phase considérée, ce qui peut être une source d'incertitudes supplémentaires.

Il existe une variante haute température de la mesure de constante d'équilibre, il s'agit d'expériences d'équilibration de phases à l'état solide. Pour que de telles réactions se produisent dans un délai raisonnable, elles doivent se produire à des températures élevées ($> 400^{\circ}\text{C}$) (Essene et Peacor, 1995). Les phases en jeu étant solides, les constantes sont calculées après analyse des phases solides résultantes. Cette technique, largement employée, est moins délicate du point de vue des sources d'incertitudes. Par contre, elle nécessite toujours que l'équilibre étudié soit déterminé au minimum au moyen de deux ensembles de réactants différents (Essene et Peacor, 1995), de façon à vérifier l'établissement d'un régime d'équilibre à partir de deux directions différentes (on parle de réactions renversées). Un des inconvénients de cette technique tient à ce que la mesure soit réalisée sur plusieurs heures : le temps qu'un régime stationnaire soit atteint. La mesure peut alors dépendre de facteurs d'ordre cinétiques.

Suivant la nature des phases différentes recommandations peuvent être proposées :

- Pour les phases silicatées et les oxydes, les mesures calorimétriques doivent être privilégiées dans la mesure où l'établissement de l'équilibre est long et doit être démontré depuis la sursaturation jusqu'à la sous saturation.
- Pour les autres phases, un accord entre les valeurs issues de mesures calorimétriques et celles obtenues grâce aux équilibres en solution est souhaitable.
- Dans tous les cas, l'appareillage calorimétrique pour la mesure de Cp doit être adiabatique et la mesure réalisée à partir de la température la plus basse possible.

- Pour la mesure de l'enthalpie de formation, le cycle thermodynamique doit rester simple en évitant, si possible, les mesures réalisées à haute températures.
- Les réactions entre phases doivent permettre de démontrer l'établissement de l'équilibre.

Quelque soit la valeur concernée, il est important de pouvoir conserver la valeur d'origine, qu'elle soit de réaction ou de formation.

5. Méthodes d'estimation des propriétés thermodynamiques des minéraux ou des réactions (revue synthétique)

Il s'agit, ici, de recenser les principales méthodes d'estimation des propriétés thermodynamiques des composés et des réactions présentant un intérêt pour le projet THERMODDEM. En effet, connaître les méthodes d'estimation permet d'affiner la vision critique de l'une ou l'autre donnée estimée, et d'en mesurer qualitativement la validité. Le cas échéant, cela permet également de produire de nouvelles données, faute de pouvoir les déterminer expérimentalement lorsqu'elles ne sont pas disponibles dans la littérature.

Ceci concerne en premier lieu les phases minérales, mais il faut probablement s'attendre à un retour sur les espèces aqueuses dans un souci de cohérence de la description des équilibres. Les espèces aqueuses concernées seraient d'abord les espèces principales de base (ou primaires), puis les espèces auxiliaires (ou secondaires) et enfin les espèces aqueuses annexes.

Outre les aspects théoriques liés à ces besoins d'évaluation de propriétés thermodynamiques, deux aspects pratiques majeurs justifient ce travail préliminaire de recensement. En effet, la construction d'une base de données est nécessairement accompagnée d'une tâche de gestion et d'une tâche de maintenance de la cohérence interne de la base (cf. § 3.3). Ces deux tâches, qui doivent être anticipées, intègrent des algorithmes thermodynamiques semblables à ceux permettant l'estimation des propriétés des minéraux, des espèces aqueuses et des réactions chimiques.

Le contenu du présent chapitre repose largement sur le rapport NEA de Puigdomènech *et al.* (1999) et sur le descriptif du code de gestion de base de données thermo-chimiques appelé PMATCHC (Pearson *et al.*, 2001). Ces deux documents, davantage orientés vers la thématique du stockage de déchets nucléaires, rassemblent en partie les réponses aux problèmes, notamment théoriques, posés par le projet THERMODDEM.

Les expressions fournies dans le chapitre 2 sont très aisément applicables dès lors que les propriétés thermodynamiques requises sont connues et introduites dans les bases de données. L'objectif est, *in fine*, de pouvoir évaluer, à toutes températures et pressions, les stabilités relatives des composés d'un système donné afin d'en prévoir l'évolution. Une ou plusieurs données peuvent manquer. Deux cas de figure se présentent alors :

- i) soit la(les) donnée(s) manquante(s) peut(peuvent) être recalculée(s) en combinant des relations de la section 2.3,

- ii) soit les relations de la section 2.3 sont insuffisantes ; il faut alors formuler des hypothèses et/ou utiliser des méthodes spécifiques pour estimer la(es) donnée(s) manquante(s) et ainsi se trouver de nouveau dans la situation i).

On a vu que le programme PMATCHC répondait au moins partiellement à ces deux cas de figure. En particulier, lorsque des données manquent concernant la capacité calorifique, les coefficients de Maier-Kelley ou les paramètres de l'expression polynomiale de la constante d'équilibre, le programme offre la possibilité d'imposer la valeur 0 à un ou plusieurs de ces paramètres. Il s'agit là d'approximations auxquelles il faut donner un sens. C'est l'objet du paragraphe suivant.

D'autres méthodes d'estimation de paramètres thermodynamiques, plus spécifiques aux phases minérales, sont ensuite abordées dans ce chapitre. Il s'agit notamment *i)* des algorithmes structuraux (Helgeson *et al.*, 1978), *ii)* des méthodes dites de décomposition polyédrale, *iii)* des modèles de solutions solides, *iv)* de modèles ayant des approches spécifiques à certaines familles de minéraux, comme pour les argiles, par exemple.

5.1. APPROXIMATIONS NON SPECIFIQUES

Cette partie s'appuie très largement sur le rapport NEA de Puigdomènech *et al.* (1999) qui présente trois méthodes d'approximation pour le calcul de la constante d'équilibre ou de l'énergie libre de Gibbs d'une réaction en fonction de la température. Les deux premières méthodes d'approximation s'appliquent à toutes sortes des réactions, mais sous réserve de contraintes exercées sur les systèmes considérées. La troisième méthode s'appliquerait d'avantage à une catégorie précise de réactions de complexation en phase aqueuse. Une tentative d'extension à des réactions impliquant des phases minérales est toutefois proposée.

5.1.1. Enthalpie de réaction constante

Cette approximation découle de l'hypothèse la plus simplificatrice, selon laquelle la capacité calorifique de la réaction considérée est nulle à toutes températures. Cela revient à supposer que l'enthalpie de réaction reste constante lorsque la température varie. Alors la relation (12) se simplifie pour devenir la relation (13) :

$$\log K_{T,P} = \log K_{T_r,P} - \frac{\Delta H_{r,T_r,P}^{\circ}}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right). \quad (13)$$

Cette équation est la forme intégrée de l'équation de van't Hoff, laquelle s'exprime de la façon suivante, à pression constante :

$$\left. \frac{d \ln K_{T,P}}{dT} \right]_P = \frac{\Delta H_{r,T,P}^{\circ}}{RT^2} \quad (28)$$

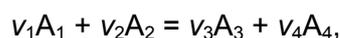
Trois utilisations plus ou moins directes de l'équation (13) peuvent être envisagées. Bien que triviales, elles sont rappelées ci-dessous, suivies des limites de la méthode.

La première utilisation consiste à évaluer la constante d'équilibre K à diverses températures connaissant sa valeur à (T_r, P_r) ainsi que l'enthalpie standard de réaction dans les conditions de référence, $\Delta H_{r, T_r, P_r}^{\circ}$. Il s'agit du cas de figure n°16 (Tableau 6) recensé par Pearson *et al.* (2001). Selon Puigdomènech *et al.* (1999), l'équation (13) est applicable pour des variations de température inférieures ou égales à ± 10 K autour de la température de référence ; l'erreur alors introduite étant le plus souvent inférieure à l'incertitude sur la valeur du $\log K$. L'équation (13) s'applique, *a priori*, aux réactions chimiques dans un système mono ou polyphasique, à pression totale constante.

La deuxième utilisation de l'équation (13) consiste à évaluer l'enthalpie standard de réaction dans les conditions de référence, $\Delta H_{r, T_r, P_r}^{\circ}$, connaissant la valeur de $\log K$ à différentes températures, sur un intervalle ne dépassant pas ± 10 K autour de la température de référence. Cette situation correspond au cas de figure n°4 (Tableau 6) recensé par Pearson *et al.* (2001), sous réserve que les paramètres A et C de l'équation (17) aient été déterminés par interpolation des données $\log K_{T, P}$. Si toutefois, le $\log K$ était connu sur un intervalle de températures plus étendu, on peut imaginer pouvoir déterminer des valeurs de l'enthalpie standard de réaction à des températures différentes de T_r , ou bien pouvoir évaluer le paramètre D de l'équation (17). Ce paramètre étant équivalent à Δa_r (éq. 21), la situation correspondrait alors à l'approximation présentée dans la section suivante.

La troisième utilisation de l'équation (13) est indirecte. Elle est liée à l'hypothèse formulée ($\Delta C_{P, r}^{\circ} = 0$), qui concerne la capacité calorifique de la réaction considérée. Selon cette hypothèse, la capacité calorifique (absolue ou de formation à partir des éléments) de chaque composé impliqué dans la réaction n'est pas nulle. Il est donc possible d'imaginer que, si l'on considère une réaction chimique impliquant un minéral dont la capacité calorifique n'est pas connue, supposer que celle de la réaction est nulle revient alors à supposer que la capacité calorifique du minéral est égale à la somme algébrique des capacités calorifiques des autres composés impliqués dans la réaction, pondérées par les coefficients stœchiométriques respectifs.

Considérons, par exemple, le composé A_1 dont on ne connaît pas la capacité calorifique C_{P, A_1}° . Ce composé réagit avec d'autres (A_2, A_3, A_4) selon la réaction hypothétique :



où v_1, v_2, v_3 et v_4 sont les coefficients stœchiométriques respectifs des composés A_1, A_2, A_3 et A_4 .

La capacité calorifique de cette réaction découle de l'équation (7), sachant qu'elle est nulle par hypothèse, soit :

$$\Delta C_{P,r}^{\circ} = \nu_3 C_{P,A_3}^{\circ} + \nu_4 C_{P,A_4}^{\circ} - \nu_1 C_{P,A_1}^{\circ} - \nu_2 C_{P,A_2}^{\circ} = 0.$$

Par suite, on a :

$$C_{P,A_1}^{\circ} = (\nu_3 C_{P,A_3}^{\circ} + \nu_4 C_{P,A_4}^{\circ} - \nu_2 C_{P,A_2}^{\circ}) / \nu_1 \neq 0.$$

Toutefois, une application simple au système chimique CaO-CO₂ met en évidence les limites de la méthode.

Supposons qu'on ne connaisse pas la capacité calorifique absolue de la calcite. Il est, *a priori*, possible d'appliquer l'approximation de l'enthalpie de réaction constante à plusieurs réactions impliquant la calcite :

- i - $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
- ii - $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
- iii - $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Les réactions i et ii sont des réactions de dissolution/précipitation de la calcite. La troisième réaction (iii) est une réaction de transformation minéral/minéral impliquant la magnésite et la dolomite. La capacité calorifique absolue de chacun des composés, autres que la calcite, intervenant dans les réactions ci-dessus est tirée de la base de données slop98.dat, associée au code de calcul SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992). Formuler, pour chacune de ces réactions, l'hypothèse selon laquelle la capacité calorifique de la réaction est nulle conduit (éq. 7) à des valeurs calculées très variables de la capacité calorifique absolue de la calcite. En effet, l'observation du Tableau 9 permet de mettre en avant les points suivants.

- 1) A partir des réactions i, ii et iii, les valeurs obtenues pour la capacité calorifique absolue de la calcite sont respectivement -77.0, -16.0 et 19.5 cal·mol⁻¹·K⁻¹, alors que la valeur renseignée dans la base slop98.dat est de 19.57 cal·mol⁻¹·K⁻¹. Cela signifie que l'hypothèse d'une capacité calorifique de réaction nulle ne s'applique pas à toute sorte de réaction. En particulier, la méthode ne semble pas être adaptée aux réactions de dissolution/précipitation.
- 2) De la même manière, la méthode ne semble pas être adaptée, au moins sous cette forme, aux réactions de complexation en phase aqueuse, c'est-à-dire lorsque, dans les réactions i et ii, CaCO₃ est sous la forme aqueuse, CaCO₃⁰.
- 3) Enfin, la méthode ne permet pas de distinguer les polymorphes, ainsi qu'on pouvait s'y attendre. En effet, les résultats obtenus pour l'aragonite sont identiques à ceux obtenus pour la calcite, ce qui est une erreur.

Il apparaît finalement que la méthode de l'approximation de l'enthalpie de réaction constante est une approximation de premier ordre. Dans le cas où elle est employée pour évaluer la capacité calorifique absolue d'un minéral, elle doit s'appliquer accompagnée de contraintes spécifiques. Ainsi, elle doit en premier lieu être réservée aux réactions minéral/minéral, en tenant compte de la structure des minéraux, selon les recommandations de Helgeson *et al.* (1978). Cette version particulière de la méthode est détaillée dans une section suivante. L'approximation $\Delta C_{P,r}^o = 0$ peut également être appliquée à des réactions particulières de complexation en phase aqueuse, de type isoélectrique, cf. § 5.1.3).

Composé	C_p^o (cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)			
	slop98.dat	réac. i	Réac. ii	réac. iii
Ca ²⁺	-7.53			
CO ₃ ²⁻	-69.50			
HCO ₃ ⁻	-8.46			
magnésite	18.13			
dolomite	37.58			
CaCO ₃ ⁰	-29.60	-77.0	-16.0	
calcite	19.57	-77.0	-16.0	19.5
aragonite	19.43	-77.0	-16.0	19.5

Tableau 9 - Exemples de calcul de la capacité calorifique absolue d'un composé par l'approximation de l'enthalpie de réaction constante ; mise en évidence des limites de la méthode (application aux carbonates).

5.1.2. Capacité calorifique de réaction constante

Cette approximation découle de l'hypothèse selon laquelle la capacité calorifique de la réaction considérée est constante (et non pas nulle) à toutes températures. Cela revient à supposer que l'enthalpie de réaction est une fonction linéaire de la température car, par définition de la capacité calorifique à pression constante, on a :

$$\Delta C_{P,r}^o = \left(\frac{\partial \Delta H_r^o}{\partial T} \right)_P, \quad (29)$$

soit, sous sa forme intégrée :

$$\Delta H_{r,T,P}^o = \Delta H_{r,T_r,P}^o + (T - T_r) \times \Delta C_{P,r}^o. \quad (30)$$

Alors la relation (12) se simplifie pour devenir :

$$\log K_{T,P} = \log K_{T_r,P} - \frac{1}{R \ln 10} \left\{ \Delta H_{r,T_r,P_r}^{\circ} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \Delta C_{P,r}^{\circ} \times \left(1 - \frac{T_r}{T} - \ln \frac{T}{T_r} \right) \right\}, \quad (31)$$

et l'expression correspondante de l'énergie libre de Gibbs standard de réaction (10) devient :

$$\Delta G_{r,T,P}^{\circ} = \Delta G_{r,T_r,P_r}^{\circ} - (T - T_r) \Delta S_{r,T_r,P_r}^{\circ} + \left(T - T_r - T \ln \frac{T}{T_r} \right) \Delta C_{P,r}^{\circ}. \quad (32)$$

A l'instar de la section précédente, trois applications de cette approximation peuvent être envisagées selon l'information dont on dispose.

La première utilisation consiste à évaluer la constante d'équilibre K à diverses températures connaissant sa valeur à (T_r, P_r) , l'enthalpie standard, $\Delta H_{r,T_r,P_r}^{\circ}$, ainsi que la capacité calorifique, $\Delta C_{P,r,T_r}^{\circ}$, de réaction dans les conditions de référence. Il s'agit des cas de figure n°116c et 116d (Tableau 6) recensés par Pearson *et al.* (2001). Selon Puigdomènech *et al.* (1999), cette approximation peut être appliquée lorsque la température varie dans un intervalle pouvant être supérieur à 20 K. Pour la plupart des réactions, les équations (31) et (32) seraient même applicables pour les températures comprises entre 273 et 473 K.

La deuxième utilisation de l'équation (31) consiste à évaluer l'enthalpie standard, $\Delta H_{r,T_r,P_r}^{\circ}$, et la capacité calorifique, $\Delta C_{P,r,T_r}^{\circ}$, de réaction dans les conditions de référence, connaissant la valeur de $\log K$ pour un nombre suffisant de températures différentes. Cette situation correspond au cas de figure n°3 (Tableau 6) recensé par Pearson *et al.* (2001), sous réserve que les paramètres A , C et D de l'équation (17) aient été déterminés par interpolation des données $\log K_{T,P}$. Puigdomènech *et al.* (1999) précisent que les relations (31) et (32) permettent d'obtenir des valeurs d'enthalpie de réaction de meilleure qualité que dans le cadre de l'approximation de l'enthalpie de réaction constante (§ 5.1.1), à partir de l'équation (13). Les auteurs rapportent cependant les réserves émises par Helgeson (1967), lequel indique que les valeurs alors obtenues pour $\Delta C_{P,r,T_r}^{\circ}$ sont, quant à elles, imprécises.

La troisième application de l'approximation de la capacité calorifique de réaction constante concerne l'évaluation de la capacité calorifique (absolue ou de formation à partir des éléments) de composés donnés, ainsi que cela a été décrit dans la section précédente (§ 5.1.1). Mais, ici, une contrainte supplémentaire est prise en compte. Il s'agit de la valeur de la capacité calorifique de réaction, laquelle est supposée non nulle et connue. Le calcul de la capacité calorifique du composé à la température de réaction est alors immédiat. En revanche, l'extrapolation à la température de référence introduit nécessairement une incertitude supplémentaire, laquelle reste, probablement

dans la plupart des cas, inférieure à l'incertitude associée à l'approximation de l'enthalpie de réaction constante ($\Delta C_{P,r}^{\circ} = 0$).

Remarque supplémentaire (d'après Puigdomènech *et al.*, 1999) : si $\Delta S_{r,T_r,P_r}^{\circ}$ et $\Delta C_{P,r,T_r}^{\circ}$ ont des valeurs comparables, le terme en $\Delta C_{P,r,T_r}^{\circ}$ de l'équation (32) devient petit devant le terme entropique, pour des variations de température relativement faibles (Tableau 10). Ceci justifie alors que l'approximation du $\Delta C_{P,r}^{\circ} = 0$ puisse être appliquée à l'estimation du $\log K_{T,P}$ sur un intervalle de température relativement restreint, autour de T_r , connaissant les valeurs de $\Delta H_{r,T_r,P_r}^{\circ}$ et de $\log K_{T_r,P}$ dans l'équation (13), ou encore celles des paramètres A et C dans l'équation (17).

t (°C)	T (K)	$T-T_r$ (K)	$T-T_r - T \ln(T/T_r)$ (K)
0	273.15	-25	1.08
15	288.15	-10	0.17
20	293.15	-5	0.04
25	298.15	0	0.0
30	303.15	5	-0.04
35	308.15	10	-0.17
50	323.15	25	-1.02
100	373.15	75	-8.73
200	473.15	175	-43.5

Tableau 10 - Contributions de la température dans l'équation (32), modifié d'après Puigdomènech *et al.* (1999).

En résumé, lorsqu'on ne dispose que de la valeur à 298.15 K pour la capacité calorifique d'une réaction, l'évaluation des conditions d'équilibre de la réaction à différentes températures peut être réalisée avec une précision satisfaisante, mais sur une gamme de températures limitée. Cette gamme s'étend au-delà de 20 K autour de la température de référence, ce qui représente une amélioration du calcul par rapport à l'hypothèse de $\Delta C_{P,r,T}^{\circ}$ nulle. La limite supérieure de la gamme de températures pour laquelle l'approximation reste satisfaisante dépend de l'importance du terme calorifique relativement au terme entropique de l'énergie libre de la réaction. Le terme calorifique doit rester clairement inférieur au terme entropique. Dans le cas contraire, la variabilité de la capacité calorifique de la réaction en fonction de la température doit être connue.

5.1.3. Réactions isoélectriques et isocoulombiques

Cette troisième méthode concerne les réactions en phase aqueuse, à l'exception des réactions d'oxydation/réduction. Même si cette méthode ne concerne pas les phases minérales, il convient de l'évoquer pour au moins en signaler l'existence.

Les interactions électrostatiques jouent un rôle prépondérant dans les réactions en phase aqueuse en apportant, en particulier, une importante contribution à la capacité calorifique de réaction (Puigdomènech *et al.*, 1999, citant Shock et Helgeson, 1988). Mais, pour certaines catégories de réactions, les contributions électrostatiques peuvent en grande partie se compenser de sorte que les capacités calorifiques de telles réactions sont faibles et peuvent être supposées indépendantes de la température (Ruaya, 1988 ; Mesmer *et al.*, 1988).

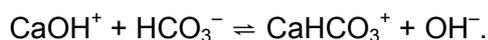
C'est le cas des réactions dites "isoélectriques", dans lesquelles 1) la quantité totale de charges positives parmi les réactants est égale à la somme des charges positives parmi les produits, et 2) la même règle s'applique aux charges négatives.

Par exemple, la réaction :
$$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$$

est isoélectrique, alors que la réaction suivante ne l'est pas :
$$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+}$$

Puigdomènech *et al.* (1999) suggèrent que, pour ces réactions, l'approximation de l'enthalpie de réaction constante (éq. 13) peut généralement être appliquée dans des gammes de température relativement larges (jusqu'à $T \leq 473.15$ K). Quant à l'approximation de la capacité calorifique constante (éq. 31), elle peut généralement être appliquée jusqu'à $T \leq 623.15$ K.

Dès lors que, pour une réaction isoélectrique, la valeur de la charge individuelle de chaque espèce aqueuse est compensée entre les réactants et les produits, la réaction est dite "isocoulombique". C'est, par exemple, le cas de la réaction suivante :



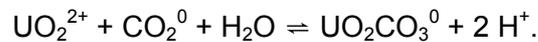
D'après Puigdomènech *et al.* (1999), la capacité calorifique de ce type de réaction est généralement proche de $0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. D'après ces auteurs, l'utilisation de l'approximation de l'enthalpie de réaction constante (éq. 13) est d'autant mieux justifiée, ici.

Toutefois, le calcul montre qu'en pratique la capacité calorifique de ce type de réactions n'est pas toujours proche de $0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Le Tableau 11 illustre même le fait qu'elle puisse être plus grande, en valeur absolue, que la capacité calorifique de réactions "anisoélectriques" équivalentes (cas du lutécium et du lanthane, par ex.).

Les résultats du Tableau 11 montrent que l'entropie des réactions isocoulombiques (voire isoélectriques) peut être de l'ordre ou supérieure à la capacité calorifique. Par suite, ainsi que cela a été noté dans la section précédente, lorsque les variations de température sont suffisamment faibles, le terme calorifique de l'équation (32) devient

très petit devant le terme entropique. Il en résulte que, pour estimer le $\log K_{T,P}$, la capacité calorifique de ce type de réactions en phase aqueuse peut être supposée nulle et constante sur un intervalle restreint de température.

Cette particularité des réactions isocoulombiques ou isoélectriques peut être étendue à des réactions en phase aqueuse quelconques de la manière suivante. Il se peut en effet que la réaction considérée ne soit ni isocoulombique, ni isoélectrique. Mais elle peut être convertie en une réaction isocoulombique ou isoélectrique par une combinaison avec une autre réaction dont la constante d'équilibre est connue avec précision sur une importante gamme de températures. Puigdomènech *et al.* (1999) illustrent cette méthode avec l'exemple de la réaction de complexation de l'ion UO_2^{2+} avec l'ion CO_3^{2-} pour donner UO_2CO_3^0 , qui n'est ni isocoulombique, ni isoélectrique. Ils combinent cette réaction avec la réaction de dissociation de CO_2^0 en CO_3^{2-} pour aboutir à la réaction isoélectrique :



Dans ce cas précis, les résultats expérimentaux tirés de la littérature par les auteurs permettent effectivement d'utiliser la particularité d'enthalpie constante des réactions pour exprimer le $\log K_{T,P}$ sous forme d'une fonction linéaire de $1/T$.

Mais, encore une fois, si l'on considère le système CaO-CO₂-H₂O, la conversion de la réaction $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3^0$ en la réaction isoélectrique équivalente (cf. Tableau 11) se traduit par une augmentation, en valeur absolue, de la capacité calorifique de réaction, creusant l'écart entre l'entropie réactionnelle et la capacité calorifique. Cet écart ($\Delta S_{r,T,P}^0 - \Delta C_{P,r,T}^0$) passe en effet de $-81.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, pour la forme non isoélectrique de la réaction, à $290.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour sa forme isoélectrique. Ce dernier résultat est plus défavorable pour l'utilisation de l'approximation de l'enthalpie libre de réaction constante.

Ainsi, les méthodes d'approximation non spécifiques présentées dans cette partie reposent sur des principes relativement simples mais se traduisent dans la pratique par une utilisation paradoxalement compliquée dans le sens où elle doit être accompagnée de contraintes et de contrôles spécifiques. Elle nécessite notamment une bonne connaissance du système à étudier. Mais, dès lors que le système à étudier est bien connu, il peut être préférable d'employer des méthodes mieux adaptées d'estimation des propriétés thermodynamiques, *i.e.* des méthodes plus sophistiquées, plus précises et plus spécifiques. C'est l'objet des sections suivantes, dans lesquelles l'intérêt est essentiellement porté sur les phases minérales.

Mais avant de poursuivre plus en avant, il est important de noter ici que l'ampleur de la tâche suggérée par la remarque précédente est très grande, principalement en ce qui concerne les espèces aqueuses. En effet, deux cas de figure se présentent.

Réaction	Type	$\Delta C_{P,r,T_r}^{\circ}$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta S_{r,T_r,P_r}^{\circ}$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Calcium + carbonate			
$\text{CaOH}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaHCO}_3^+ + \text{OH}^-$	isocoulombique	127.0	-70.2
$\text{CaOH}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaHCO}_3^+ + 2 \text{OH}^-$	isoélectrique	170.7	67.5
$\text{CaOH}^+ + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaHCO}_3^+ + \text{OH}^-$	—	382.4	78.2
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3^0$		198.4	116.9
$\text{CO}_{2,\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+$		-609.2	-237.5
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2^0 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3^0 + 2 \text{H}^+$	isoélectrique	-410.7	-120.5
Lutécium + carbonate			
$\text{LuO}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{LuCO}_3^+ + \text{OH}^-$	isocoulombique	-124.4	-323.0
$\text{LuOH}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{LuCO}_3^+ + \text{H}^+ + \text{OH}^-$	—	-293.5	-261.5
$\text{LuOH}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{LuCO}_3^+ + \text{OH}^-$	—	-38.1	-113.0
Lanthane + carbonate			
$\text{LaO}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{LaCO}_3^+ + \text{OH}^-$	Isocoulombique	-70.9	-332.6
$\text{LaOH}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{LaCO}_3^+ + \text{H}^+ + \text{OH}^-$	—	-245.3	-266.5
$\text{LaOH}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{LaCO}_3^+ + \text{OH}^-$	—	10.0	-118.0

— : réactions "anisoélectriques".

Tableau 11 - Capacité calorifique de réaction, à 25°C, 1 bar, pour diverses réactions isocoulombiques, isoélectriques, ou ni l'un ni l'autre, en phase aqueuse (données d'après slop98.dat).

- 1) Soit la base de données utilisée ne contient que des espèces aqueuses dont l'ensemble des propriétés thermodynamiques sont connues, celles dont le jeu de données est incomplet étant absentes de la base. Alors les effets de la température (et de la pression) sur la spéciation peuvent être évalués avec précision, avec la restriction selon laquelle une partie du système est délibérément ignorée car l'ensemble des espèces aqueuses existantes n'est pas pris en compte. C'est par exemple le cas de la base de données "slop98.dat".
- 2) Soit la base de données utilisée se veut exhaustive en termes d'espèces aqueuses, même si les jeux de données thermodynamiques associés sont incomplets. C'est par exemple le cas de la base de données "lnl.dat". Alors les extrapolations en température et en pression, quant à l'évolution du système chimique considéré, peuvent s'avérer hasardeuses. En effet, pour les espèces aqueuses dont seul le log *K* à 25°C, 1 bar, est connu, l'hypothèse d'enthalpie de réaction nulle est implicitement formulée (cas n°18 de Pearson *et al.*, 2001 ; cf. Tableau 6) ; si, en plus l'enthalpie standard de réaction dans les conditions de référence est connue, alors l'hypothèse de l'enthalpie de réaction constante est

implicitement formulée (cas n°16 de Pearson *et al.*, 2001 ; cf. Tableau 6), *etc.* Pour chacun de ces cas, il est clair que les hypothèses n'ont pas d'autre justification thermodynamique ou chimique que l'absence de données appropriées.

5.2. METHODES UTILISEES PAR HELGESON *et al.* (1978) POUR L'ESTIMATION DE L'ENTROPIE, DU VOLUME MOLAIRE ET DE LA CAPACITE CALORIFIQUE DES MINERAUX

Helgeson *et al.* (1978) ont accompli un très important travail qui a consisté à élaborer une base de données thermodynamiques cohérente et complète sur les minéraux constitutifs des roches. Cette base de données, dont la version la plus récente s'appelle "slop98.dat", est d'ailleurs très largement reprise dans les diverses bases associées aux codes de calcul géochimiques les plus répandus (EQ3/6, Phreeqc, Chess, *etc.*). Rappelons que slop98.dat n'inclut pas seulement les propriétés thermodynamiques de phases minérales, mais également de gaz et d'espèces aqueuses.

Cette partie ne s'intéresse pas directement aux énergies libres de Gibbs et aux enthalpies standard de formation des phases minérales à partir des éléments car Helgeson *et al.* (1978) n'ont pas proposé de méthode d'estimation de ces propriétés thermodynamiques. Dans la mesure du possible, ils se sont plutôt efforcés d'extrapoler des mesures d'équilibre minéral/minéral à haute température pour en déduire les conditions d'équilibre à T_r , P_r , et ceci pour une grande variété de systèmes chimiques des milieux géologiques. Or, afin de déterminer le comportement de la phase minérale i considérée à diverses températures et pressions, on a vu qu'il fallait disposer de l'entropie standard absolue S_{i,T_r,P_r}^o (ou de l'entropie standard de formation à partir des éléments $\Delta S_{f,i,T_r,P_r}^o$), de la capacité calorifique standard C_{P_r,i,T_r}^o (et des paramètres idoines du polynôme (14)), et du volume molaire V_{i,T_r,P_r}^o , dans les conditions de référence (T_r, P_r).

Ainsi, au cours de leur travail, les auteurs ont été amenés à estimer l'un ou l'autre de ces paramètres. Ces estimations concernent un grand nombre de minéraux, pour lesquels ils ne disposaient pas de données de mesures calorimétriques. Pour ce faire, ils ont utilisé plusieurs méthodes d'estimation en fonction des situations rencontrées : 3 pour l'entropie et le volume molaire, et 2 pour la capacité calorifique et les paramètres de Maier-Kelley. Ces méthodes sont brièvement décrites dans cette section, accompagnées des principales conclusions et restrictions formulées par Helgeson *et al.* (1978).

En outre, dans une logique de gestion de base de données thermodynamiques, on peut, à l'inverse, se trouver dans le cas où seule une propriété caractérisant la stabilité d'une phase minérale dans les conditions de référence (T_r, P_r) est connue. La propriété concernée peut être individuelle, comme l'énergie libre de Gibbs standard de formation de la phase à partir des éléments, $\Delta G_{f,i,T_r,P_r}^o$. Elle peut aussi être relative à une réaction, liée en particulier à la solubilité de la phase considérée, en contact avec une solution

aqueuse. Il s'agit soit du produit de solubilité, $\log K_{T_r, P_r}$, soit de l'énergie libre de Gibbs standard de réaction, $\Delta G_{r, T_r, P_r}^\circ$. Ces trois cas de figure correspondent respectivement aux cas n°18, 19 et 20 répertoriés par Pearson *et al.* (2001) et reportés dans le Tableau 6. Là encore, pour déterminer le comportement de la phase considérée à diverses températures et pressions, les grandeurs S_{i, T_r, P_r}° , C_{P_r, i, T_r}° (et ses paramètres a, \dots, f) et V_{i, T_r, P_r}° , doivent être connues.

5.2.1. Entropie et volume

Trois méthodes d'estimation sont employées par Helgeson *et al.* (1978) pour calculer l'entropie absolue (de 3^e loi) standard, S_{i, T_r, P_r}° et/ou le volume molaire V_{i, T_r, P_r}° d'une phase minérale i . La plus simple, mais également la plus approximative, consiste en une décomposition de la phase considérée en oxydes constitutifs, conduisant à la définition d'une réaction de "formation à partir des oxydes" dont l'entropie $\Delta S_{r, T_r, P_r}^\circ$ est nulle. Il en résulte que l'entropie standard absolue de la phase minérale i est supposée égale à la somme des entropies standard absolues des oxydes, celles-ci devant nécessairement être connues :

$$S_{i, T_r, P_r}^\circ = \sum_j \nu_{j, i} S_{j, T_r, P_r}^\circ \quad (33)$$

$\nu_{j, i}$ est le nombre de moles de l'oxyde j par mole de phase i ; S_{j, T_r, P_r}° est l'entropie standard absolue de l'oxyde j à T_r, P_r .

La deuxième méthode est celle de Fyfe, Turner et Verhoogen (1958, cités par Helgeson *et al.*, 1978), qui repose sur la même décomposition que la méthode précédente, mais elle en constitue un raffinement. En effet, cette fois, l'entropie standard et le volume de la réaction correspondante ne sont pas supposés être nuls et une relation incluant une constante k d'ajustement est établie entre l'entropie, le volume de la phase i et les propriétés équivalentes des oxydes, supposées connues :

$$S_{i, T_r, P_r}^\circ = \sum_j \nu_{j, i} S_{j, T_r, P_r}^\circ + k \left(V_{i, T_r, P_r}^\circ - \sum_j \nu_{j, i} V_{j, T_r, P_r}^\circ \right) \quad (34)$$

V_{j, T_r, P_r}° est le volume molaire de l'oxyde j à T_r, P_r .

Selon les auteurs de la méthode, la valeur de k la mieux adaptée pour la plupart des silicates serait égale à 0.6. Helgeson *et al.* (1978) signalent toutefois que k varierait de façon significative pour des minéraux appartenant à d'autres classes structurales.

Notons que l'équation (33) est un cas particulier de l'équation (34), où l'on aurait soit $k = 0$, soit $\Delta V_{r,T_r,P_r}^o = 0$; $\Delta V_{r,T_r,P_r}^o$ étant la variation de volume associée à la réaction de "formation" du minéral i à partir des oxydes.

Un autre raffinement peut être ajouté en décomposant la phase i considérée non pas uniquement en oxydes élémentaires, mais en faisant intervenir un (ou plusieurs) minéral(aux) de la même famille structurale, ou d'une famille proche, et en complétant la stœchiométrie avec des oxydes élémentaires. L'expression alors proposée par Helgeson *et al.* (1978) pour estimer l'entropie standard absolue de la phase i , si elle n'est pas ferreuse, s'écrit :

$$S_{i,T_r,P_r}^o = \frac{S_{s,i,T_r,P_r}^o (V_{s,i,T_r,P_r}^o + V_{i,T_r,P_r}^o)}{2V_{s,i,T_r,P_r}^o}, \quad (35)$$

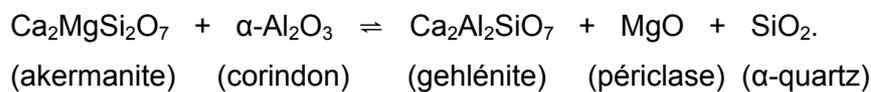
où les paramètres S_{s,i,T_r,P_r}^o et V_{s,i,T_r,P_r}^o sont respectivement définis comme suit :

$$S_{s,i,T_r,P_r}^o \equiv S_{i,T_r,P_r}^o + \Delta S_{r,T_r,P_r}^o = \sum_j v_{j,i} S_{j,T_r,P_r}^o \quad (36)$$

$$\text{et} \quad V_{s,i,T_r,P_r}^o \equiv V_{i,T_r,P_r}^o + \Delta V_{r,T_r,P_r}^o = \sum_j v_{j,i} V_{j,T_r,P_r}^o. \quad (37)$$

Ici, les $v_{j,i}$ indiquent le nombre de moles de la phase minérale j (minéral ou minéraux de la même famille structurale et oxydes élémentaires) par mole de phase i . L'entropie et le volume molaire de chaque phase j doivent être connus.

Pour estimer l'entropie de la phase i , l'expression (35) suppose que le volume molaire de cette même phase soit connu, et réciproquement. Selon Helgeson *et al.* (1978), cet "algorithme structural" fournit le plus souvent des estimations de meilleure qualité que les deux premières méthodes, à la condition que les phases analogues à la phase i (dont on cherche à estimer S_{i,T_r,P_r}^o ou V_{i,T_r,P_r}^o) représentent sa structure de façon adéquate. Par exemple, pour estimer l'entropie de l'akermanite, les auteurs utilisent une réaction impliquant la gehlénite :



En revanche, selon ces mêmes auteurs, aucune des trois méthodes ne permet de calculer avec suffisamment de précision les entropies standard absolues des sulfures.

En outre, il se peut que les données soient manquantes pour permettre l'utilisation d'un analogue structural. L'erreur alors commise en utilisant un quasi-analogue peut être telle que l'utilisation de l'équation (34) devient préférable.

Dans le cas de minéraux contenant du fer ferreux, Helgeson *et al.* (1978) proposent d'apporter une correction aux équations (33) à (35) et qui serait une conséquence d'une différence importante de configuration électronique et d'énergie de champ de stabilisation cristalline de Fe^{2+} dans FeO et $FeSiO_4$. Cet écart est pris en compte en réécrivant respectivement les équations (33) à (35) de la manière suivante :

$$S_{i,T_r,P_r}^{\circ} = \sum_j v_{j,i} S_{j,T_r,P_r}^{\circ} - 2V_{Fe,i} \quad (38)$$

$$S_{i,T_r,P_r}^{\circ} = \sum_j v_{j,i} S_{j,T_r,P_r}^{\circ} + k \left(V_{i,T_r,P_r}^{\circ} - \sum_j v_{j,i} V_{j,T_r,P_r}^{\circ} \right) - 2V_{Fe,i} \quad (39)$$

et

$$S_{i,T_r,P_r}^{\circ} = \frac{S_{s,i,T_r,P_r}^{\circ} (V_{s,i,T_r,P_r}^{\circ} + V_{i,T_r,P_r}^{\circ})}{2V_{s,i,T_r,P_r}^{\circ}} - 2V_{Fe,i} \quad (40)$$

Là encore, les auteurs conseillent l'utilisation préférentielle de l'équation (40). Celle-ci peut-être remplacée par l'équation (39) si les données nécessaires sont manquantes, l'équation (38) n'étant employée qu'en dernier recours, dans un nombre de cas limité.

5.2.2. Capacité calorifique

Pour le calcul de la capacité calorifique de la phase minérale i , la méthode la plus simple et qui fournit de bons résultats est la somme des capacités calorifiques des oxydes constitutifs j , pondérées par la composition molaire du minéral i en oxydes, soit :

$$C_{P_r,i,T_r}^{\circ} = \sum_j v_{j,i} C_{P_r,j,T_r}^{\circ} \quad (41)$$

où $v_{j,i}$ est encore le nombre de moles de l'oxyde j par mole de phase i .

Selon le même principe que pour l'entropie et le volume, les estimations sont meilleures si les oxydes sont remplacés, pour partie, par des phases de la même famille structurale que la phase i , ou d'une famille similaire. Cela revient à écrire une réaction d'équilibre minéral/minéral pour laquelle la capacité calorifique est supposée nulle.

Par ailleurs, Helgeson *et al.* (1978) considèrent que l'approximation de Maier-Kelley (éq. 14, avec $c = d = f = 0$) permet de reproduire de façon satisfaisante la variation de la capacité de toute phase minérale. Lorsqu'un minéral observe une ou plusieurs transitions de phase, les auteurs suggèrent d'utiliser un jeu de paramètres de Maier-Kelley propre à chaque polymorphe et valable dans l'intervalle de températures approprié.

Ainsi, dès lors que ces paramètres sont connus pour les oxydes élémentaires ou pour les minéraux de la même famille structurale que la phase i , il apparaît préférable d'estimer les paramètres a_i , b_i et e_i de Maier-Kelley de la phase i plutôt que sa capacité calorifique C_{P,i,T_r}° . Cette dernière peut ensuite être évaluée à toutes températures à l'aide de l'équation (14) et des paramètres estimés a_i , b_i et e_i :

$$a_i = \sum_j \nu_{j,i} a_j, \quad (42)$$

$$b_i = \sum_j \nu_{j,i} b_j, \quad (43)$$

$$\text{et } e_i = \sum_j \nu_{j,i} e_j. \quad (44)$$

Dans les expressions ci-dessus, les domaines de validité en température des jeux de paramètres de Maier-Kelley des oxydes élémentaires (ou des minéraux de la même famille structurale) doivent nécessairement être pris en compte afin d'assurer une validité des paramètres estimés. En pratique, il s'agit, le cas échéant, d'estimer plusieurs jeux de paramètres de Maier-Kelley pour un même minéral i n'observant pas forcément de transition de phase. A chacun de ces jeux de paramètres correspond un domaine de validité en température, directement lié aux oxydes constitutifs du minéral i . Un des désavantages majeurs de cette approximation est l'introduction, à chaque transition de phase d'un oxyde constitutif, de discontinuités dans les capacités calorifiques estimées. Ces discontinuités se propagent alors nécessairement dans les calculs de l'entropie, de l'enthalpie et de l'énergie libre de Gibbs standard de formation de la phase minérale i à partir des éléments et des réactions dans lesquelles elle intervient (équations (8), (9), (10) et (12)).

5.2.3. Eau de "structure", H_2O_s , et eau "zéolitique" H_2O_z

Lorsque les phases minérales dont on cherche à évaluer l'entropie, le volume molaire ou la capacité calorifique (et les paramètres de Maier-Kelley associés), contiennent de l'eau, Helgeson *et al.* (1978) proposent l'utilisation de deux types d'eau fictive. Le premier type d'eau est une eau dite de "structure". Elle correspond à une eau très fortement liée à la phase minérale car elle fait partie de sa structure, comme dans le cas des hydrates. Le deuxième type d'eau est une eau dite "zéolitique". Il s'agit d'une eau plus faiblement liée à la phase minérale, comme c'est le cas dans les canaux de la structure des zéolites ou, peut-être dans les espaces interfoliaires des argiles (Ransom et Helgeson, 1994).

Dans les deux cas, la structure anhydre du minéral est supposée fixe pour les divers états possibles d'hydratation ; les modifications de l'entropie, du volume et de la capacité calorifique, liées à la réaction d'hydratation, sont intégralement reportées sur les propriétés thermodynamiques de l'eau d'hydratation, qu'elle soit structurale ou zéolitique. Les valeurs correspondantes retenues par Helgeson *et al.* (1978) sont reportées dans le Tableau 12, et comparées aux valeurs moyennes qui ont pu être

calculées pour diverses familles d'hydrates, à partir du recueil de données réalisé par Mercury *et al.* (2001).

Ces données montrent que le volume molaire, l'entropie, et la capacité calorifique de l'eau structurale, retenues par Helgeson *et al.* (1978), sont assez proches des valeurs moyennes obtenues pour les chlorures/chlorates et les sulfites/sulfates. En revanche, elles mettent également en évidence la grande variabilité de telles grandeurs, notamment en ce qui concerne l'entropie et la capacité calorifique. Les plus grandes variations sont observées pour la famille des (oxy-)hydroxydes. Cela est dû en partie au fait que les données sont plus nombreuses pour cette famille (139 phases ou sources différentes) que pour les autres (25 phases ou sources différentes pour les chlorures et chlorates, et 99 phases ou sources différentes pour les sulfites et sulfates).

En introduction à cette partie, on a vu qu'en termes de méthodes d'estimation de propriétés thermodynamiques Helgeson *et al.* (1978) ont essentiellement porté leurs efforts sur l'entropie standard, le volume molaire et la capacité calorifique des phases minérales. Cela concerne également les eaux structurale et zéolitique pour lesquelles les auteurs n'ont pas cherché à estimer l'énergie libre de Gibbs ou l'enthalpie standard de formation à partir des éléments. Concernant l'eau structurale, il se trouve en effet que ces grandeurs sont très fortement variables, ainsi que l'ont montré Mercury *et al.* (2001). Toutefois, ces derniers ont dans le même temps mis en évidence une corrélation entre ces deux grandeurs, ce qui leur a permis d'établir la relation linéaire suivante (avec, pour coefficient de corrélation, $r^2 = 0.9919$) :

$$\Delta G_{f,T_r,P_r}^{\circ} (H_2O_{struct.}) = 1.008 \cdot \Delta H_{f,T_r,P_r}^{\circ} (H_2O_{struct.}) + 59.406, \quad (45)$$

où les énergies sont mesurées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'utilité de cette expression est immédiate dès lors qu'une des deux grandeurs, $\Delta G_{f,T_r,P_r}^{\circ} (H_2O_{struct.})$ ou $\Delta H_{f,T_r,P_r}^{\circ} (H_2O_{struct.})$, est connue.

	eau structurale Helgeson <i>et al.</i> (1978)	eau zéolitique		chlorures et chlorates calculs à partir de	sulfites et sulfates Mercury <i>et al.</i> (2001)	hydroxydes	moyenne tous hydrates
V_{T_r, P_r}^o ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	13.7	8	moy	14.2	14.3	12.8	13.7
			min	12.2	11.4	8.9	8.9
			max	17.5	17.0	18.4	18.4
S_{T_r, P_r}^o ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	40.17	58.99	moy	40.9	40.9	45.4	42.9
			min	29.2	28.0	19.5	19.5
			max	52.5	74.5	108.3	108.3
C_{P_r, T_r}^o ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	40.04	47.70	moy	41.0	39.2	46.8	42.3
a^a	29.7	47.7	min	34.1	26.3	26.5	26.3
b^b	34.5	0	max	43.5	54.5	98.2	98.2
e^c	0	0					

a : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ — b : $10^{-3} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ — e : $10^5 \cdot \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tableau 12 - Volume molaire, entropie standard absolue et capacité calorifique des eaux structurale et zéolitique, d'après Helgeson *et al.* (1978) et propriétés de l'eau d'hydratation des hydrates, calculées à partir du recueil réalisé par Mercury *et al.* (2001).

5.3. METHODES DITE DE DECOMPOSITION POLYEDRALE

5.3.1. Le principe

Il s'agit de techniques dérivées des méthodes classiques de sommation des oxydes (Tardy et Garrels, 1974, 1976 et 1977). Par rapport aux techniques d'Helgeson *et al.* (1978), elles présentent l'avantage de permettre l'estimation des propriétés à partir d'un large ensemble de minéraux. Dans ce sens, il s'agit de méthodes d'interpolation alors que les méthodes d'Helgeson *et al.* (1978) correspondraient plutôt à une extrapolation. D'un autre point de vue, l'avantage évoqué peut devenir un inconvénient, lié à la nature même de l'interpolation : ces méthodes de décomposition polyédrale ne peuvent être utilisées pour estimer les propriétés d'une phase dont la composition serait extérieure au système chimique dans lequel les propriétés des oxydes constitutifs ont été calibrées.

En outre, ces méthodes peuvent être étendues à l'ensemble de propriétés thermodynamiques des minéraux, comme l'ont montré La Iglesia et Felix (1994). Ces auteurs se sont en effet servis de cette technique pour calculer notamment les capacités calorifiques de carbonates.

Sur le principe, les méthodes de décomposition polyédrale présentent un intérêt supplémentaire : elles permettent encore de s'assurer de la cohérence des données de calibration.

Compte tenu de ces possibilités, Blanc *et al.* (in prep.) ont mis en œuvre cette méthode pour développer un modèle minéralogique et chimique de comportement d'un béton. Les auteurs ont pu estimer les enthalpies de formation ainsi que les capacités calorifiques manquantes, tout en s'assurant de la cohérence des principales propriétés thermodynamiques des phases impliquées. Concernant les capacités calorifiques, précisons que les auteurs les ont supposées constantes par souci de simplification et sachant qu'une précision raisonnable était conservée dans la gamme de températures envisagée ($T < 80^{\circ}\text{C}$).

5.3.2. Méthode de calcul

Une méthode d'estimation polyédrale est basée, pour toute propriété X d'un minéral M , sur la relation suivante : $X_M = \sum_i X_i$,

où X_i représente la contribution du polyèdre de coordination i à la propriété X . Ces contributions sont obtenues par régression multilinéaire sur la base d'un ensemble de minéraux dont on connaît la valeur de la propriété X et dont on connaît suffisamment la structure pour la décomposer en polyèdres de coordination.

La régression multilinéaire correspond à un principe simple. On appelle X_{obs} , l'ensemble des valeurs observées pour une propriété donnée et X_{calc} , l'ensemble des valeurs calculées. On appelle également Y_{min} les coordonnées de chaque phase dans l'espace de composition considéré. Dans cet espace, l'ensemble des compositions des oxydes/hydroxydes de base constituent les vecteurs unitaires du repère.

Si $A_{\text{ox/hyd}}$ représente l'ensemble des valeurs des oxydes/hydroxydes constitutifs pour la propriété considérée, l'opération consiste à ajuster les valeurs de l'ensemble $A_{\text{ox/hyd}}$ de façon à minimiser le carré de la différence entre X_{obs} et X_{calc} , avec : $X_{\text{calc}} = A_{\text{ox/hyd}} \cdot Y_{\text{min}}$.

En plus des remarques précédentes, le développement d'une méthode spécifique se fonde également sur les constats suivants :

- étant donnée la nature de la méthode, il est essentiel de réaliser la régression sur un ensemble de minéraux aussi proche que possible, structuralement, de la phase à estimer ;
- il est également important que les phases utilisées pour réaliser les différentes régressions (une pour chaque propriété X) soient les mêmes, c'est-à-dire que l'on possède un ensemble cohérent de données thermodynamiques pour chacune de ces phases ;
- enfin, il est important que ces données soient issues autant que possible de la même base de données générique.

5.4. LES MODELES DE SOLUTIONS SOLIDES

Cette section reprend la synthèse réalisée par Blanc (1996) afin de présenter la notion de solution solide, et les modèles mathématiques associés pour tenter de prévoir le comportement de telles phases en fonction des conditions du milieu (température, pression, composition chimique des solutions aqueuses). Parmi les travaux de référence sur le sujet, on pourra également consulter ceux de Ganguly et Saxena (1987), Glynn et Reardon (1990), Geiger (éd.) (2001).

Donc, ainsi que l'écrit Blanc (1996), tous les minéraux n'ont pas une composition chimique parfaitement définie. La plupart admettent un certain taux de substitution au sein de leur réseau, la valeur maximale de ce taux de substitution, à T et P fixés, dépend de la taille des cations échangés, de la charge de ces cations et de l'énergie de stabilisation de leur champ cristallin, si la nature de ces cations s'y prête. De telles phases sont appelées solutions solides et sont ainsi définies par Foucault et Raoult (1995) :

« *Cristal homogène, de composition et de propriétés intermédiaires entre plusieurs constituants purs* ».

Un constituant pur de solution solide est plus souvent appelé pôle de la solution et caractérisé par sa fraction molaire dans la solution, c'est-à-dire, le nombre de moles de ce pôle rapporté au nombre de moles de la solution solide dans le système considéré.

Selon Geiger (2001), les familles de minéraux particulièrement sujets aux mécanismes des solutions solides sont les silicates et les oxydes, mais également les alliages métalliques. Ces familles de minéraux se forment généralement à hautes températures. D'autres familles minérales peuvent être concernées, comme les carbonates, les sulfates, les phosphates, les chromates, etc. Dans ces familles de minéraux, les phases peuvent se former à plus basse température, notamment à température ambiante.

5.4.1. Formulation mathématique de la notion de solution solide

La composition d'une solution solide évolue entre deux ou plusieurs pôles purs. Si on appelle α cette phase, l'énergie libre de Gibbs molaire de formation (ou potentiel chimique) $\Delta G_{f,T,P}(i, \alpha)$ de chaque constituant i de cette phase est donné par :

$$\Delta G_{f,T,P}(i, \alpha) = \Delta G_{f,T,P}^{\circ}(i, \alpha) + RT \ln a_{i,\alpha} ; \quad (46)$$

$a_{i,\alpha}$ étant l'activité du pôle i dans la solution solide α .

Le pôle i est présent dans la solution solide α avec la fraction molaire $X_{i,\alpha}$. Alors, l'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs) de formation de la solution solide, à P et T fixés, est donnée par la relation :

$$\begin{aligned}\Delta G_{f,T,P}(\alpha) &= \sum_i X_{i,\alpha} \Delta G_{f,T,P}(i,\alpha) \\ &= \sum_i \left[X_{i,\alpha} \Delta G_{f,T,P}^{\circ}(i,\alpha) + RT X_{i,\alpha} \ln a_{i,\alpha} \right]\end{aligned}\quad (47)$$

L'activité du pôle i dans la solution solide α est définie par le produit de la fraction molaire $X_{i,\alpha}$ et du coefficient d'activité $\gamma_{i,\alpha}$. Alors, en développant l'expression de l'activité dans la relation (47), il vient, pour une mole de phase α :

$$\begin{aligned}\Delta G_{f,T,P}(\alpha) &= \sum_i \left[X_{i,\alpha} \Delta G_{f,T,P}^{\circ}(i,\alpha) + RT X_{i,\alpha} \ln X_{i,\alpha} + RT X_{i,\alpha} \ln \gamma_{i,\alpha} \right] \\ &= \Delta G_{f,T,P}^{\circ}(\alpha) + RT \sum_i \left[X_{i,\alpha} \ln X_{i,\alpha} + X_{i,\alpha} \ln \gamma_{i,\alpha} \right] \\ &= \Delta G_{f,T,P}^{\circ}(\alpha) + \Delta G_{T,P}^{mix}(\alpha)\end{aligned}\quad (48)$$

Dans cette expression, l'enthalpie libre, $\Delta G_{f,T,P}(\alpha)$, se décompose en un terme de référence $\Delta G_{f,T,P}^{\circ}(\alpha)$, et un terme de mélange, $\Delta G_{T,P}^{mix}(\alpha)$. Ce dernier est lui-même une fonction de l'entropie de mélange, $\Delta S_{T,P}^{mix}(\alpha)$, et de l'enthalpie de mélange, $\Delta H_{T,P}^{mix}(\alpha)$ (Ganguly et Saxena, 1987) :

$$\begin{aligned}\Delta S_{T,P}^{mix}(\alpha) &= -R \sum_i X_{i,\alpha} \ln X_{i,\alpha} \\ \Delta H_{T,P}^{mix}(\alpha) &= RT \sum_i X_{i,\alpha} \ln \gamma_{i,\alpha}\end{aligned}\quad (49)$$

Lorsqu'une solution solide α est à l'équilibre avec une solution aqueuse, à P et T fixés, la loi d'action de masse doit être écrite pour chacun des pôles i , en tenant compte de leur activité $a_{i,\alpha}$, soit :

$$K_{T,P}^{\circ}(i,\alpha) = \frac{Q_i}{a_{i,\alpha}}\quad (50)$$

$K_{T,P}^{\circ}(i,\alpha)$ est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du pôle i dans l'état standard, et Q_i est le produit d'activité ionique correspondant dans la solution aqueuse.

La constante d'équilibre $K_{T,P}^{\circ}(\alpha)$ de la réaction de dissolution de la solution solide α peut être exprimée à partir de la constante d'équilibre de chacun des pôles constitutifs,

pondérée par la fraction molaire X_i . De même, le produit d'activité ionique Q dans la solution aqueuse, correspondant à la réaction de dissolution de la solution solide peut être exprimée à partir des produits d'activité ionique Q_i , pondérés par la fraction molaire X_i . Il vient :

$$K_{T,P}^o(\alpha) = \prod_i [K_{T,P}^o(i, \alpha)]^{X_i}$$

$$Q = \prod_i Q_i^{X_i}$$
(51)

La combinaison des équations (50) et (51) permet d'exprimer la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre entre une solution solide et une solution aqueuse :

$$K_{T,P}^o(\alpha) = \frac{Q}{\prod_i (a_{i,\alpha})^{X_i}}$$
(52)

Dans cette expression, l'activité des pôles de la solution solide apparaît de façon explicite. Elle est tout particulièrement adaptée pour être utilisée dans les conditions de formation de la solution solide car elle contribue à déterminer la composition de la solution solide à l'équilibre avec une solution aqueuse de composition donnée (Glynn et Reardon, 1990 ; Prieto *et al.*, 1997). En effet, associée aux équations (50), définies pour chaque pôle i , elle permet de respecter la règle des phases.

En revanche, lorsque la composition de la solution solide est connue *a priori*, un modèle de solution solide est appliqué pour en déterminer la stabilité. En particulier, l'utilisation de l'équation (48) conduit à inclure le modèle d'activité des pôles dans l'enthalpie libre de formation de la solution solide, considérée comme une phase pure. Il en résulte que la loi d'action de masse décrivant l'équilibre de la réaction de dissolution de la solution solide s'écrit classiquement :

$$K_{T,P}(\alpha) = Q,$$

avec
$$K_{T,P}(\alpha) = K_{T,P}^o(\alpha) \times \prod_i (a_{i,\alpha})^{X_i}$$

(53)

Mais dans ce cas, la règle des phases n'est plus respectée et une infinité de compositions de la solution aqueuse peut satisfaire à l'équilibre *stœchiométrique* avec la solution solide.

Un exemple concret permettra d'illustrer ces deux cas de figure, *i.e.* l'application de modèle de solution solide *sensu stricto* et l'application du modèle à une phase pure de composition donnée. Considérons, par exemple une solution solide carbonatée, constituée sur la base des pôles calcite (CaCO_3), magnésite (MgCO_3) et cérusite (PbCO_3).

Les hypothèses suivantes sont formulées :

- 1) pour simplifier, la solution solide est idéale et les coefficients d'activité des pôles sont unitaires (cf. § 5.4.2) : $\gamma_{CaCO_3} = \gamma_{MgCO_3} = \gamma_{PbCO_3} = 1$;
- 2) les fractions molaires des pôles sont respectivement $X_{CaCO_3} = 2/3$, $X_{MgCO_3} = 1/6$ et $X_{PbCO_3} = 1/6$, de sorte que la somme des fractions molaires soit égale à l'unité ;
- 3) la solution aqueuse est suffisamment diluée pour que les activités des espèces aqueuses soient confondues avec leur molarité ;
- 4) la concentration en CO_3^{2-} est $[CO_3^{2-}] = 10^{-2}$ mol/kgw ;
- 5) les conditions de température et de pression sont celles de référence ($T = 25^\circ C$, $P = 1$ bar).

La constante d'équilibre de la réaction de dissolution/précipitation de chaque pôle est reportée dans le Tableau 13.

Pôle/phase	Réaction de dissolution/précipitation	$\log K_{T_r, P_r}^o$	Fraction molaire
Calcite	$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8.48	2/3
Magnésite	$MgCO_3 = Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	-8.04	1/6
Cérusite	$PbCO_3 = Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	-13.54	1/6
Solution solide	$Ca_{2/3}Mg_{1/6}Pb_{1/6}CO_3 = 2/3 Ca^{2+} + 1/6 Mg^{2+} + 1/6 Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	-9.63	1

Tableau 13 - Produits de solubilité des pôles purs et de la solution solide $Ca_{2/3}Mg_{1/6}Pb_{1/6}CO_3$ avec entropie de mélange.

Modèle de solution solide sensu stricto

Compte tenu des hypothèses précédentes et des données du tableau 10, les concentrations en Ca^{2+} , Mg^{2+} et Pb^{2+} correspondant à l'équilibre thermodynamique de la solution solide avec la solution aqueuse sont obtenues en appliquant les relations (50). On a :

$$[Ca^{2+}] = K_{T_r, P_r}^o (\text{Calcite}) \cdot X_{CaCO_3} \cdot [CO_3^{2-}] = 2.21 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kgw},$$

$$[Mg^{2+}] = K_{T_r, P_r}^o (\text{Magnésite}) \cdot X_{MgCO_3} \cdot [CO_3^{2-}] = 1.52 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kgw},$$

$$[Pb^{2+}] = K_{T_r, P_r}^o (\text{Cérusite}) \cdot X_{PbCO_3} \cdot [CO_3^{2-}] = 4.81 \cdot 10^{-13} \text{ mol/kgw}.$$

La constante d'équilibre calculée à partir de l'équation (52) peut être déduite des valeurs obtenues ci-dessus, soit :

$$K_{T_r, P_r}^o (\text{sol.solide}) = [\text{Ca}^{2+}]^{2/3} \cdot [\text{Mg}^{2+}]^{1/6} \cdot [\text{Pb}^{2+}]^{1/6} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [(2/3)^{2/3} \cdot (1/6)^{1/6} \cdot (1/6)^{1/6}] = 10^{-9.25}.$$

Cette constante d'équilibre exclut l'énergie de mélange de la solution solide, celle-ci apparaissant dans le membre de droite de l'équation (52).

Modèle de solution solide appliqué à une phase pure

A contrario, lorsqu'on cherche à déterminer la solubilité d'une phase de composition donnée à l'aide d'un modèle de solution solide, on procède de la façon suivante. Le calcul de l'enthalpie libre de formation de la solution solide selon l'équation (48) conduit au produit de solubilité donné par l'équation (53) et reporté dans le Tableau 13 :

$$K_{T_r, P_r} (\text{sol.solide}) = [K_{T_r, P_r}^o (\text{Calcite}) \cdot X_{\text{CaCO}_3}]^{2/3} \cdot [K_{T_r, P_r}^o (\text{Magnésite}) \cdot X_{\text{MgCO}_3}]^{1/6} \cdot [K_{T_r, P_r}^o (\text{Cérusite}) \cdot X_{\text{PbCO}_3}]^{1/6},$$

soit $K_{T_r, P_r} (\text{sol.solide}) = 10^{-9.63}$.

Cette constante d'équilibre inclut l'énergie de mélange de la solution solide, laquelle est considérée comme étant une phase pure.

Alors, d'après la réaction de dissolution/précipitation de la solution solide indiquée dans le Tableau 13, la loi d'action de masse s'écrit :

$$K_{T_r, P_r} (\text{sol.solide}) = [\text{Ca}^{2+}]^{2/3} \cdot [\text{Mg}^{2+}]^{1/6} \cdot [\text{Pb}^{2+}]^{1/6} \cdot [\text{CO}_3^{2-}].$$

La concentration en CO_3^{2-} étant supposée égale à 10^{-2} mol/kgw, on obtient la relation suivante :

$$[\text{Ca}^{2+}]^{2/3} \cdot [\text{Mg}^{2+}]^{1/6} \cdot [\text{Pb}^{2+}]^{1/6} = 10^{-7.63}. \quad (54)$$

A cette relation correspond une infinité de compositions de la solution aqueuse pour lesquelles l'équilibre avec la phase $\text{Ca}_{2/3}\text{Mg}_{1/6}\text{Pb}_{1/6}\text{CO}_3$ est vérifié.

En particulier, la composition chimique de la solution fournie par le modèle de solution solide *sensu stricto* satisfait l'équation (54). En effet, on avait obtenu les concentrations :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.21 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kgw}, [\text{Mg}^{2+}] = 1.52 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kgw}, \text{ et } [\text{Pb}^{2+}] = 4.81 \cdot 10^{-13} \text{ mol/kgw}.$$

$$\text{Et l'on a bien : } (2.21 \cdot 10^{-7})^{2/3} \cdot (1.52 \cdot 10^{-7})^{1/6} \cdot (4.81 \cdot 10^{-13})^{1/6} = 10^{-7.63}.$$

Inversement, il est clair que toutes les solutions de l'équation (54) ne vérifient pas les contraintes du modèle de solution solide *sensu stricto*. Ainsi, le modèle de solution solide appliqué à une phase de composition chimique donnée est à utiliser de préférence dans le cas où la phase considérée est initialement présente dans le système chimique étudié. Cette phase pourrait, par exemple, être un résidu de procédé thermique qui serait soumis à l'altération. Hors de ses conditions de formation, on peut supposer qu'il aurait tendance à jouer le rôle d'une source d'éléments.

5.4.2. Différents modèles de solution solide

L'expression de l'entropie et de l'enthalpie de mélange peut se compliquer suivant la phase considérée et le type d'approximation que l'on utilise. Pour l'approximation la plus simple, tous les constituants sont équivalents et tous les sites jouent le même rôle, ce qui constitue, en pratique, plutôt l'exception que la règle. Les modèles suivants donnent un exemple des approximations les plus couramment utilisées. Chacun de ces modèles a été plus précisément décrit et exploité par Thompson (1967), Weisbrod (1984) et Ganguly et Saxena (1987).

Le modèle idéal

Dans ce cas, l'enthalpie de mélange est nulle et l'enthalpie libre de mélange se ramène au terme entropique de la solution solide α :

$$\Delta H_{T,P}^{mix}(\alpha) = 0$$

et $\gamma_{i,\alpha} = 0$

Alors, l'expression de la Loi d'Action de Masse (équ. 52) se simplifie de la manière suivante :

$$K_{T,P}^o(\alpha) = \frac{Q}{\prod_i (X_{i,\alpha})^{X_{i,\alpha}}}. \quad (55)$$

Lorsque l'enthalpie de mélange est nulle, cela ne signifie pas que l'énergie potentielle entre éléments est supposée nulle mais plutôt que la différence d'énergie potentielle entre les pôles purs et la solution solide est nulle. En d'autres termes, cela signifie que les interactions entre éléments dans la solution solide s'exercent de la même façon que dans les pôles purs.

Modèle de solution solide idéale à plusieurs sites, cas des plagioclases dont les pôles sont l'albite et l'anorthite

La complexité des modèles de solution solide peut augmenter très rapidement selon les critères qu'on souhaite prendre en compte. Toutefois, l'utilisation de modèles plus ou moins complexes n'est pas toujours justifiée par la qualité des résultats obtenus. L'exemple des plagioclases présenté par Will (2001) est particulièrement éloquent. Cet auteur présente trois modèles de solutions solides idéales reposant sur différentes hypothèses de mélange des différents pôles. Les modèles proposés sont les suivants : i) le modèle moléculaire "MM", dans lequel les composants des pôles sont supposés être complètement ordonnés ; ii) le modèle "4T", dans lequel les composants des pôles sont supposés être complètement désordonnés ; et iii) le modèle "2T", dans lequel les composants des pôles sont supposés être partiellement désordonnés.

Le modèle "MM" correspond au modèle de balance locale des charges de Kerrick et Darken (1975). Ce modèle suppose un ordre complet des éléments Si et Al dans les sites tétraédriques, dont la distribution est fixée par une distribution aléatoire de Na et Ca sur le site dit "A". En fait, le mélange considéré est supposé être le mélange des "entités" $(Ca^{2+}Al^{3+})^{5+}$ et $(Na^{+}Si^{4+})^{5+}$. Dans ce cas, des activités idéales de mélange $x_{i,\alpha}$ peuvent être définies à partir des fractions molaires des différents pôles et/ou sites. Ici, les pôles sont l'anorthite (An), $CaAl_2Si_2O_8$, et l'albite (Ab), $NaAlSi_3O_8$, et le site d'échange est le site A. On a alors :

$$x_{An,MM} = X_{Ca,A} = X_{An}$$

et $x_{Ab,MM} = X_{Na,A} = 1 - X_{Ca,A} = 1 - X_{An}$,

avec $X_{An} = X_{Ca,A} / (X_{Ca,A} + X_{Na,A})$.

Dans le modèle "4T", Na et Ca sont supposés se mélanger de façon aléatoire sur le site A, et Si et Al sont supposés se mélanger de façon aléatoire sur l'ensemble des quatre sites tétraédriques envisageables (d'où le nom "4T" du modèle). Ici, les deux pôles sont considérés comme étant désordonnés, avec les formules structurales suivantes : $Ca^A[Al_2Si_2]^T O_8$ pour l'anorthite et $Na^A[AlSi_3]^T O_8$ pour l'albite. Les crochets de ces formules structurales dénotent les "entités" tétraédriques de mélange. Les activités idéales de mélanges s'écrivent, pour ce modèle "4T" :

$$x_{An,4T} = 16 (X_{Ca,A}) (X_{Al,T})^2 (X_{Si,T})^2$$

et $x_{Ab,4T} = (256/27) (X_{Na,A}) (X_{Al,T}) (X_{Si,T})^3$.

Dans le modèle "2T" les quatre sites tétraédriques sont séparés en deux sites T2, qui contiennent les atomes Si et Al répartis de façon aléatoire, et deux sites T1 qui ne contiennent que Si.

Dans ce cas, les formules structurales des pôles sont $\text{Ca}^A[\text{Al}]^{T2}\text{Si}_2^{T1}\text{O}_8$ pour l'anorthite et $\text{Na}^A[\text{AlSi}]^{T2}\text{Si}_2^{T1}\text{O}_8$ pour l'albite, et les activités idéales de mélange s'écrivent :

$$x_{\text{An},2T} = (X_{\text{Ca},A}) (X_{\text{Al},T2})^2$$

et $x_{\text{Ab},2T} = 4 (X_{\text{Na},A}) (X_{\text{Al},T2}) (X_{\text{Si},T2})$.

Ces différentes expressions des activités idéales de mélange conduisent à des résultats différents quant à la composition chimique d'une solution solide à l'équilibre avec une solution aqueuse de composition donnée dans des conditions fixées de température et de pression. Will (2001) montre d'ailleurs que les résultats de calcul les plus proches de résultats obtenus expérimentaux sont ceux établis à partir du modèle "MM", qui est le plus simple des trois modèles proposés. En revanche, le choix *a priori* d'utiliser l'un ou l'autre modèle de solution solide repose sur des hypothèses de travail concernant la structure de la solution solide et le "mode de mélange" des pôles. Sans information spécifique, le bien fondé de l'une ou l'autre hypothèse ne peut être assuré. Lorsque cela est possible, il est préférable d'ajuster le choix et les paramètres du modèle sur des résultats expérimentaux.

Signalons que ces modèles déjà complexes de solutions solides idéales peuvent se compliquer si l'on prend en compte un écart à l'idéalité en introduisant les coefficients d'activité γ_i . En effet, selon Geiger (2001), de nombreuses solutions solides contenues dans les roches ont des comportements non idéaux. Plusieurs modèles ont été développés dans ce sens (Ganguly, 2001). La plupart de ces modèles sont empiriques ; les principaux sont décrits ci-dessous.

Les modèles basés sur une expression polynomiale de l'enthalpie d'excès de mélange

On peut dissocier l'enthalpie libre de mélange en deux termes, une enthalpie de mélange idéale ($\Delta G_{T,P}^{id}$) et une enthalpie d'excès de mélange ($\Delta G_{T,P}^{xs}$). Le premier de ces termes résulte de la possibilité qu'ont les constituants de la solution solide de se mélanger sans contrainte au sein de cette phase, il se réduit, en fait, à un terme de type entropique :

$$\Delta G_{T,P}^{id}(\alpha) = RT \sum_i X_{i,\alpha} \ln X_{i,\alpha} \quad (56)$$

Suivant les modèles de solution solide, on exprime $\Delta G_{T,P}^{xs}$ de différentes manières. Une de ces formes classiques consiste à approximer l'enthalpie libre d'excès de mélange par une fonction polynomiale. Pour une solution solide binaire entre un pôle pur 1 et un pôle pur 2, cette fonction est de la forme :

$$\Delta G^{xs} = X_1 X_2 \left[A_0 + A_1 (X_1 - X_2) + A_2 (X_1 - X_2)^2 + \dots \right] \quad (57)$$

Les coefficients A_i ($i = 0, 1, 2$) sont des constantes, à P et T fixés. Le plus simple des modèles de cette classe est obtenu lorsque tous les coefficients A sont nuls, sauf A_0 que l'on écrit alors W^G et qui représente l'énergie d'interaction entre les espèces 1 et 2. Dans cette approximation, l'interaction 1-2 ne dépend que de la nature chimique de 1 et de 2 mais pas de leur environnement. On appelle ce type de modèle *solution solide régulière* lorsque W^G est indépendant de P et T , et *solution solide simple* dans le cas contraire. On englobe sous le terme solution solide symétrique ces deux types de modèles, d'après la forme de la fonction enthalpie libre de mélange (à P et T fixés) (fig. 1).

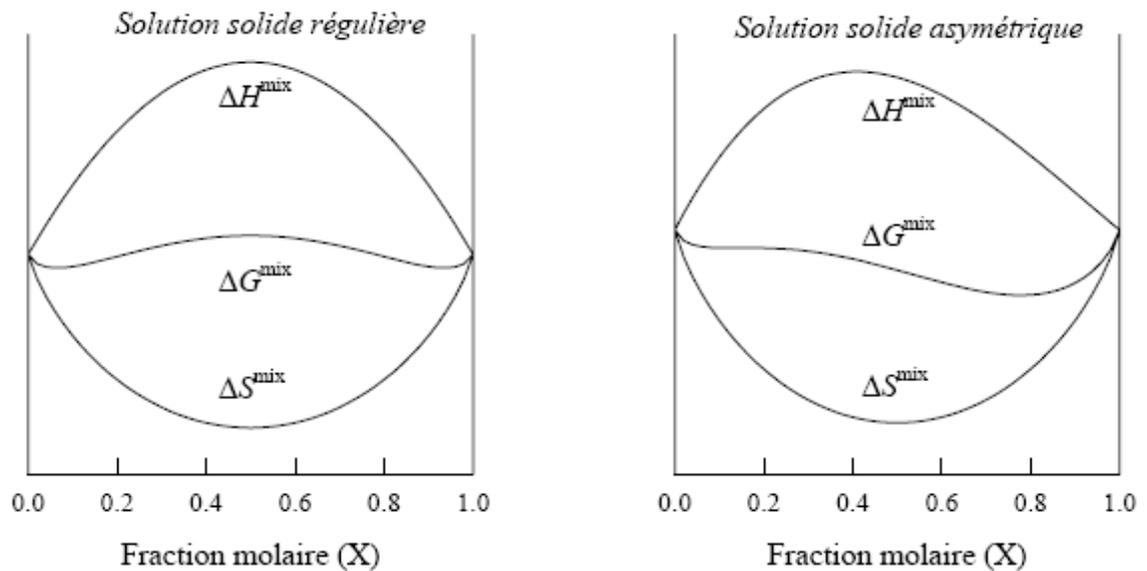


Figure 1 - Décomposition de l'enthalpie libre de mélange pour deux modèles de solution solide, à P et T fixés.

A l'échelle microscopique, le paramètre W^G traduit une différence d'énergies potentielles :

$$W^G = E_{12} - \frac{1}{2}[E_{11} + E_{22}] \quad (58)$$

où les termes E_{ij} et E_{ji} se réfèrent respectivement aux énergies potentielles entre paires d'éléments de même nature et de nature différente. L'expression globale de l'enthalpie de mélange est la suivante :

$$\Delta G_{T,P}^{\text{mix}} = \underbrace{RT[X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2]}_{-T\Delta S^{\text{mix}}} + \underbrace{X_1 X_2 W^G}_{\Delta H^{\text{mix}}} \quad (59)$$

Si les coefficients A_1, A_2, \dots sont différents de 0, cela revient à considérer que l'interaction 1-2 dépend *i*) de la nature chimique des premiers voisins si $A_1 \neq 0$, *ii*) de la nature des premiers et seconds voisins si $A_1 \neq 0$ et $A_2 \neq 0$, et ainsi de suite. Dans ce cas, l'équation (57) indique que la forme de la fonction enthalpie libre de mélange sera asymétrique par rapport à la composition de la solution (fig. 1), c'est pourquoi ce type de modèle est appelé *solution solide asymétrique*.

Modèle quasi-chimique et notions d'ordre

Dans les modèles précédents, on a considéré que la distribution des éléments entre eux était aléatoire, indépendante de l'énergie potentielle entre paires d'éléments. En fait, tout élément d'une solution solide va tendre à s'entourer de premiers voisins avec lesquels son énergie potentielle de paire sera minimale. Dans ce cas, le mélange aléatoire constitue une approximation grossière de la répartition des éléments de la solution solide, qui peut entraîner une surévaluation de l'entropie de mélange. Guggenheim (1952) considère, pour les premiers voisins, que les fractions de paires sont reliées entre elles par la relation :

$$\frac{\bar{X}_{12}^2}{\bar{X}_{11}\bar{X}_{22}} = \exp\left(-\frac{2W^G}{ZRT}\right) \quad (60)$$

où \bar{X}_{ij} représente la fraction de paire ij , à l'équilibre et Z , le nombre de coordination.

L'énergie d'interaction est directement reliée à l'enthalpie de mélange, comme on l'a vu. Par conséquent, une enthalpie de mélange positive traduit la tendance du système à la ségrégation, au regroupement des éléments de même nature au sein de la solution solide. Au contraire, une enthalpie de mélange négative exprime la tendance des constituants de la solution solide à s'entourer de constituants de nature différente. L'expression (60) a la forme d'un équilibre chimique dont la réaction serait :



On appelle ce formalisme l'approximation quasi-chimique ou approximation de paire et le terme $2W^G/Z$ peut s'interpréter comme l'énergie qu'il faut apporter au système pour transformer une paire $i-i$ et une paire $j-j$ en deux paires $i-j$. Ces notions de paires s'appliquent à l'ordre à longue distance qui peut s'établir par exemple, à l'intérieur d'un réseau cristallin, au niveau des cations.

Solution solide ionique et moléculaire

Au-delà de cette classification (modèles idéaux, basés sur une approximation polynomiale de l'enthalpie de mélange et modèle quasi-chimique), on distingue deux types de modèles, suivant la nature des constituants formant la solution solide. Les modèles de solution solide ioniques considèrent le cation comme le constituant de la solution solide. Pour un oxyde de type $(A,B)_2C$, l'activité du cation A dans la solution

dépend du nombre de sites qui peuvent être occupés par ce cation, par mole d'unité stœchiométrique :

$$a_{A_2C} = (X_{A_2C} \gamma_{A_2C})^2 \quad (61)$$

Dans le modèle moléculaire, on considère le mélange d'une molécule de A_2C avec une molécule B_2C , sans tenir compte du nombre de sites par unité formulaire. L'activité de A_2C devient :

$$a_{A_2C} = X_{A_2C} \gamma_{A_2C} \quad (62)$$

5.4.3. Cadre d'utilisation d'un modèle de solution solide

Les raisonnements menés dans cette section (5.4) montrent que l'utilisation d'un modèle de solution solide doit être mûrement réfléchi. Il apparaît en effet que le choix du type de modèle dépend de la définition des pôles purs, laquelle dépend de la structure du matériau étudié. Celle dernière doit donc être suffisamment bien connue. En outre, il faudrait en toute rigueur pouvoir valider le modèle de solution solide retenu en le comparant à des données expérimentales spécifiques.

C'est, par exemple, ce qu'ont fait Prieto *et al.* (1997) pour des solutions solides à deux pôles se formant à partir de solutions aqueuses à 25°C : $(Ba,Sr)CO_3$, $Ba(SO_4,CrO_4)$, $(Ba,Sr)SO_4$, $(Cd,Ca)CO_3$. Ces auteurs ont supposé que les solutions solides qu'ils étudiaient étaient idéales (et à un seul site, compte tenu des réflexions de Will, 2001). Ils ont calculé et mesuré la répartition des éléments entre la solution aqueuse et la solution solide en fonction de la composition de la solution aqueuse. La comparaison des résultats expérimentaux aux calculs met en évidence des écarts significatifs. Les auteurs interprètent ces écarts comme étant un effet de nucléation conduisant à la sursaturation expérimentale de la solution aqueuse vis-à-vis de la solution solide, par rapport à l'équilibre théorique calculé selon un modèle de solution solide idéale. Il s'agit là d'une autre façon d'utiliser un modèle de solution solide : plutôt que de chercher à raffiner (*i.e.* compliquer) leur modèle avec des hypothèses supplémentaires, Prieto *et al.* (1997) préfèrent interpréter l'écart des résultats expérimentaux à l'idéalité évaluée par le modèle de solution solide idéal le plus simple.

Par ailleurs, deux modes d'utilisation des modèles de solution solide se sont dessinés. Il s'agit d'une part, de l'estimation de la solubilité d'une phase pure de composition donnée. Ceci conduit à une application de la loi d'action de masse traduisant, à l'équilibre, une saturation stœchiométrique de la solution aqueuse vis-à-vis de la solution solide. D'autre part, il s'agit de l'utilisation d'un modèle *sensu stricto*. Cette dernière utilisation concernerait davantage un contexte de formation d'une solution solide de composition variable, en fournissant l'état le plus stable compte tenu des contraintes supplémentaires que le modèle intègre sur les conditions d'équilibre de chaque pôle.

5.5. METHODE D'ESTIMATION DE LA SOLUBILITE DES VERRES

Les principaux travaux menés pour développer une méthode d'estimation de la stabilité de verres aux compositions variées sont ceux initiés par Paul (1977) et Newton et Paul (1980). La méthode ne concerne que la solubilité des verres à 25°C, 1 bar. Elle repose sur la décomposition des verres en "briques élémentaires silicatées", méthode dérivée de la décomposition polyédrale. Ainsi que cela a été indiqué dans la section 5.3, la solubilité de ces polyèdres (ou briques) élémentaires diffère plus ou moins des phases cristallines de même composition. En d'autres termes, l'énergie de formation des briques silicatées inclut théoriquement les notions d'interaction et de liaison avec des briques voisines dans la matrice d'un verre.

La méthode fut adoptée par Plodinec et Wicks (1992), qui développèrent la base de données initiée par Paul (1977). Les 38 briques élémentaires de verre de la base sont sous forme de silicates ou d'oxydes. Toutefois, les propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses utilisées par ces auteurs peuvent ne pas être cohérentes avec celles de la base de données utilisée dans le cadre de ce travail et les espèces aqueuses mises en jeu ne sont pas les espèces de base habituellement définies pour la modélisation géochimique.

Par conséquent, il est nécessaire de réconcilier les données de Plodinec et Wicks (1992) avec celles sélectionnées dans ce travail. L'hypothèse de départ est la suivante : les énergies libres de Gibbs de réaction de dissolution (ou d'hydratation, selon les « verriers », *i.e.* les spécialistes de la chimie des verres) des briques élémentaires données par Plodinec et Wicks sont supposées indépendantes de la base de données. En revanche, les énergies libres de Gibbs standard de formation des composés intervenant dans ces réactions sont supposées dépendre de la base de données utilisée. Ainsi, les énergies libres de Gibbs standard de formation des briques élémentaires doivent être réévaluées par rapport à la base thermodynamique utilisée pour les calculs, en fonction du formalisme intrinsèque à cette base.

Par exemple, Plodinec et Wicks définissent la réaction "d'hydratation" de la brique élémentaire Na_2SiO_3 par la réaction :



Selon les auteurs, l'enthalpie libre de cette réaction est $\Delta G_{r,T_r,P_r}^0 = -28.815 \text{ kcal/mol}$ ($= -120.562 \text{ kJ/mol}$).

Or, la base de données THERMODDEM est constituée à partir de différentes sources décrites et sélectionnées dans les chapitres suivants (cf. § 6, 7 et 8). Signalons d'ores et déjà que le cœur de THERMODDEM est formé par la base CODATA en ce qui concerne bon nombre d'éléments et certains corps simples, et par la base slop98.dat en ce qui concerne les espèces aqueuses de base, un grand nombre de complexes aqueux et phases minérales. Dans l'état actuel du projet, le choix a porté sur les travaux de Tagirov et Schott (2001) pour les données d'aluminium ; les données sur le silicium sont fournies par Gunnarsson et Arnórsson (2000), et celles du fer sont

fournies par Chivot (2004). Ainsi, les énergies libres de Gibbs de formation des espèces aqueuses impliquées dans la réaction (46) sont les suivantes :

$$\Delta G_{f,T_r,P_r}^{\circ}(\text{Na}^+) = -261.881 \text{ kJ/mol},$$

$$\begin{aligned} \text{et } \Delta G_{f,T_r,P_r}^{\circ}(\text{H}_2\text{SiO}_3^0) &= \Delta G_{f,T_r,P_r}^{\circ}(\text{SiO}_2^0) + \Delta G_{f,T_r,P_r}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \\ &= -834.901 - 237.140 = -1072.041 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Alors, l'énergie libre de Gibbs de formation standard de la brique Na_2SiO_3 à partir des éléments est : $\Delta G_{f,T_r,P_r}^{\circ}(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = -1475.240 \text{ kJ/mol}$.

Pour comparaison, l'énergie libre de Gibbs de formation standard de la phase cristalline pure correspondante à partir des éléments est -1467.404 kJ/mol , d'après la base Data0com.r25 associée au code de calcul EQ3/6 (Wolery, 1992). La comparaison des deux énergies indique que, malgré une perte de cristallinité, la brique élémentaire de verre est stabilisée par rapport à la phase pure cristalline. *A contrario*, il se peut que des briques soient déstabilisées par rapport aux phases cristallisées correspondantes. C'est par exemple le cas de FeSiO_3 et Al_2O_3 .

La réaction de dissolution de la brique élémentaire, cohérente avec la définition des espèces aqueuses de base retenue dans ce travail, s'écrit :



L'énergie libre de Gibbs de cette réaction est la même que celle de la réaction (46). Par suite, le produit de solubilité de la brique élémentaire Na_2SiO_3 à 25°C , 1 bar, est : $\log K = 21.12$, d'après l'équation (1).

Les résultats de ce travail de mise en cohérence des données de Plodinec et Wicks (1992) avec THERMODDEM (*i.e.* changement d'espèces de base avec préservation des $\log K$ sources) sont synthétisés dans le Tableau 14. Par manque de données, les briques TeO_2 , Y_2O_3 et ZrSiO_4 n'ont pu être mises en cohérence avec THERMODDEM et sont exclues du Tableau 14.

Puis, pour obtenir la solubilité d'un verre de composition donnée, celui-ci 1) doit être décomposé en briques élémentaires en favorisant la contribution des briques silicatées. 2) L'énergie libre de Gibbs standard de formation du verre à partir des éléments est donnée par la somme des énergies libres standard de formation des briques élémentaires, pondérée par la fraction molaire de ces briques élémentaires dans la constitution du verre. 3) La réaction de dissolution/précipitation du verre est écrite en fonction des espèces aqueuses de base. 4) L'énergie libre de Gibbs standard de la réaction est calculée. 5) La constante d'équilibre de la réaction en est déduite à l'aide de l'équation (1).

Brique élémentaire	$\Delta G_{f,T_r,P_r}^{\circ}$ (kJ/mol)	Réaction de dissolution	$\Delta G_{r,T_r,P_r}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\log K_{T_r,P_r}$
Li ₂ SiO ₃	-1562.096	Li ₂ SiO ₃ + 2 H ⁺ = 2 Li ⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-95.14	16.67
Na ₂ SiO ₃	-1475.240	Na ₂ SiO ₃ + 2 H ⁺ = 2 Na ⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-120.56	21.12
K ₂ SiO ₃	-1462.345	K ₂ SiO ₃ + 2 H ⁺ = 2 K ⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-174.62	30.59
Rb ₂ SiO ₃	-1444.835	Rb ₂ SiO ₃ + 2 H ⁺ = 2 Rb ⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-194.56	34.08
Cs ₂ SiO ₃	-1459.479	Cs ₂ SiO ₃ + 2 H ⁺ = 2 Cs ⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-195.89	34.32
MgSiO ₃	-1467.918	MgSiO ₃ + 2 H ⁺ = Mg ²⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-58.11	10.18
CaSiO ₃	-1557.402	CaSiO ₃ + 2 H ⁺ = Ca ²⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-67.43	11.81
SrSiO ₃	-1533.787	SrSiO ₃ + 2 H ⁺ = Sr ²⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-102.09	17.89
BaSiO ₃	-1504.917	BaSiO ₃ + 2 H ⁺ = Ba ²⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-127.90	22.41
PbSiO ₃	-1059.070	PbSiO ₃ + 2 H ⁺ = Pb ²⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-36.86	6.46
NiSiO ₃	-1057.619	NiSiO ₃ + 2 H ⁺ = Ni ²⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-60.03	10.52
FeSiO ₃	-1101.447	FeSiO ₃ + 2 H ⁺ = Fe ²⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-61.12	10.71
MnSiO ₃	-1240.359	MnSiO ₃ + 2 H ⁺ = Mn ²⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-62.22	10.90
Co ₂ SiO ₄	-1222.069	CoSiO ₃ + 2 H ⁺ = Co ²⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-195.89	34.32
ZnSiO ₃	-1209.276	ZnSiO ₃ + 2 H ⁺ = Zn ²⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-10.04	1.76
CdSiO ₃	-1098.044	CdSiO ₃ + 2 H ⁺ = Cd ²⁺ + SiO ₂ ⁰ + H ₂ O	-51.65	9.05
USiO ₄	-1929.018	USiO ₄ + 2 H ⁺ 0.5 O ₂ = UO ₂ ²⁺ + SiO ₂ ⁰	-103.91	18.20
B ₂ O ₃	-1184.559	B ₂ O ₃ + 3 H ₂ O = 2 B(OH) ₃ ⁰	-41.55	7.28
Al ₂ O ₃	-1504.769	Al ₂ O ₃ + 6 H ⁺ = 2 Al ³⁺ + 3 H ₂ O	-181.61	31.82
SiO ₂	-858.290	SiO ₂ = SiO ₂ ⁰	23.39	-4.10
Fe ₂ O ₃	-673.717	Fe ₂ O ₃ + 6 H ⁺ = 2 Fe ³⁺ + 3 H ₂ O	-70.27	12.31
TiO ₂	-905.102	TiO ₂ + 2 H ₂ O = Ti(OH) ₄ ⁰	66.90	-11.72
UO ₃	-1102.484	UO ₃ + 2 H ⁺ = UO ₂ ²⁺ + H ₂ O	-87.27	15.30
CuO	-94.517	CuO + 2 H ⁺ = Cu ²⁺ + H ₂ O	-77.04	13.50
CoO	-170.247	CoO + 2 H ⁺ = Co ²⁺ + H ₂ O	-121.28	21.25
PbO	-169.410	PbO + 2 H ⁺ = Pb ²⁺ + H ₂ O	-91.62	16.05
MoO ₃	-510.331	MoO ₃ + H ₂ O = MoO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺	-91.00	15.94
P ₄ O ₁₀	-2699.065	P ₄ O ₁₀ + 6 H ₂ O = 4 HPO ₄ ²⁻ + 8 H ⁺	-234.64	41.11
ThO ₂	-1168.686	ThO ₂ + 4H ⁺ = Th ⁴⁺ + 2 H ₂ O	-10.60	1.86
Ce ₂ O ₃	-1654.907	Ce ₂ O ₃ + 6 H ⁺ = 2 Ce ³⁺ + 3 H ₂ O	-408.78	71.62
Nd ₂ O ₃	-1635.953	Nd ₂ O ₃ + 6 H ⁺ = 2 Nd ³⁺ + 3 H ₂ O	-419.36	73.47
La ₂ O ₃	-1635.033	La ₂ O ₃ + 6 H ⁺ = 2 La ³⁺ + 3 H ₂ O	-448.74	78.62
Cr ₂ O ₃	-1074.795	Cr ₂ O ₃ + 2 H ₂ O = 2 CrO ₄ ²⁻ + 4 H ⁺	61.53	-10.78
CeO ₂	-1029.267	CeO ₂ + 3 H ⁺ = Ce ³⁺ + 1.5 H ₂ O + 0.25 O ₂	1.56	-0.27
SnO	-222.196	SnO + 2 H ⁺ = Sn ²⁺ + H ₂ O	-42.43	7.43

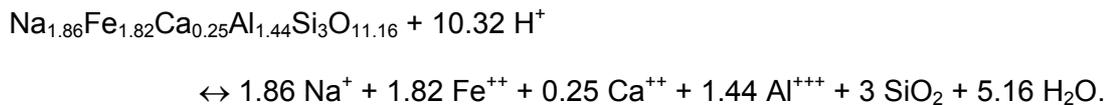
Tableau 14 - Energies libres de Gibbs standard de formation des briques élémentaires de verre à partir des éléments, énergies libres de Gibbs standard et constantes d'équilibre des réactions de dissolution de ces briques à 25°C, 1 bar, en cohérence avec la base THERMODDEM.

Considérons par exemple le verre $\text{Na}_{1.86}\text{Fe}_{1.82}\text{Ca}_{0.25}\text{Al}_{1.44}\text{Si}_3\text{O}_{11.16}$. Il peut être décomposé à partir des briques suivantes, avec la stœchiométrie adaptée :



L'énergie libre de Gibbs standard de formation du verre vient alors immédiatement d'après les données du Tableau 14 : $\Delta G_{f,T_r,P_r}^\circ (\text{verre}) = -4849.391 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La réaction de dissolution/précipitation s'écrit :



Alors, l'énergie libre de Gibbs standard $\Delta G_{r,T_r,P_r}^\circ$ de cette réaction, à 25°C, 1 bar, et donc sa constante d'équilibre $\log K_{T_r,P_r} = -\Delta G_{r,T_r,P_r}^\circ / (RT_r \ln 10)$ sont respectivement égales à : -370.983 kJ/mol et 64.99.

5.6. METHODES SPECIFIQUES D'ESTIMATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX

L'estimation des propriétés thermodynamiques des argiles ne constitue pas un point clef du premier volet du projet THERMODDEM. Cependant, ces phases minérales ubiquistes sont des produits d'altération majeurs des milieux géologiques. De fait, l'estimation de leurs propriétés thermodynamiques, et surtout de leur enthalpie libre de formation, a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux scientifiques. Ainsi il apparaît légitime de les introduire brièvement en se basant notamment sur l'inventaire exhaustif réalisé par P. Vieillard dans le cadre du Référentiel Matériaux de l'ANDRA (2005), notamment à partir de ses travaux (Vieillard, 1996, 2000, 2002). Cet auteur a distingué cinq classes principales de méthodes d'estimation spécifique aux argiles (smectites, micas, chlorites). Parmi ces méthodes, certaines ont déjà été décrites pour d'autres contextes dans les sections précédentes.

Ainsi, on distingue :

- 1) *les méthodes comparatives*, qui utilisent les similitudes de comportement des composés ayant un même anion ou un même cation, et qui font apparaître des relations simples entre les composés argileux choisis ;
- 2) *les méthodes statistiques*, qui décrivent la fonction thermodynamique à estimer comme une combinaison linéaire d'une ou plusieurs variable(s), comme la stœchiométrie, par exemple, qui est une variable cristalochimique ; la méthode de décomposition polyédrale est à inclure dans cette catégorie ;

- 3) *les méthodes paramétriques*, qui assignent un ou plusieurs paramètre(s) à chaque élément ou ion du composé, ces paramètres pouvant être empiriques ou bien des caractéristiques propres du matériaux, telles que la capacité d'échange cationique, par exemple ;
- 4) *les méthodes basées sur des modèles théoriques*, dans lesquels les minéraux argileux sont considérés comme des solutions solides à plusieurs pôles, ces solutions solides pouvant être idéales ou régulières.
- 5) *les méthodes particulières*, qui n'entrent dans aucune des classes précédentes et qui peuvent être difficilement généralisées.

Pour plus de précisions, on se référera à la synthèse de Vieillard (ANDRA, 2005) ainsi qu'aux travaux cités par cet auteur.

6. Classification des bases de données thermodynamiques

L'exercice reporté dans le chapitre 3 montre bien *une diversité sous-jacente* sous le terme générique « base de données ». Les chapitres 4 et 5 montrent quant à eux la diversité des sources de données. Le présent chapitre est maintenant consacré à une tentative de classification de différentes bases puis à l'énumération des principales bases disponibles.

Suivant les applications et le public auquel s'adressent les bases, les paramètres, les phases et les supports varient considérablement. En première approximation, il serait raisonnable de penser que, puisque le projet THERMODDEM suppose une application dans les domaines de la modélisation géochimique, les seules bases intéressantes seraient celles contenant à la fois des espèces minérales et des espèces aqueuses, ce qui simplifierait considérablement la revue présente. Malheureusement, déchets et résidus de procédés thermiques sont extrêmement variables sur le plan de leur composition modale et minéralogique. Les bases associées aux codes de simulation ne s'étendent pas toujours à cette diversité. Notre revue doit donc s'étendre à une plus grande variété de bases.

6.1. PARAMETRES REFERENCES

Les bases thermodynamiques « généralistes » comprennent *a minima* les enthalpies et les entropies de formation des phases. Les plus riches fournissent également l'enthalpie libre de formation et une expression polynomiale de la capacité calorifique. Le nombre de coefficients varie de 3 à 7 (cf. § 2.4). On peut également trouver dans ces bases les volumes molaires, la compressibilité et la capacité de dilatation thermique.

Pour autant, les paramètres collectés dépendent de l'application visée. Les bases liées à l'utilisation d'un code géochimique d'interaction eau – roche représentent un cas particulier. Elles ne répertorient en général que les constantes d'équilibre des réactions de dissolution-précipitation des phases considérées ($\log K$). Dans ce cas, la constante d'équilibre est le résultat d'une combinaison linéaire de ΔG_f° de la phase et des ΔG_f° des complexes aqueux. Ces derniers ne sont généralement pas donnés et peu de bases permettent de reconstituer l'ensemble du calcul aboutissant à la valeur du $\log K$. C'est le cas des bases associées aux logiciels PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999), WATEQ4F (Ball et Nordstrom, 1992), MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991), A notre connaissance, les bases non commerciales permettant de retrouver l'origine des données aboutissant à la valeur de $\log K$ sont :

- Slop98.dat (Shock 1998, version mise à jour de SUPCRT92, Johnson *et al.*, 1992)
- Holland et Powell (1990) (base ne comportant que peu d'espèces aqueuses)

- La base LLNL du code EQ3/6 (Wolery, 1992). Pour cette dernière, les propriétés thermodynamiques des phases figurent généralement en commentaires.
- GEMS-PSI (Karpov *et al.*, 2002)

En principe, les nombreuses bases commerciales associées à un logiciel de calcul d'équilibre doivent permettre d'effectuer ce suivi. Il s'agit notamment de :

- JESS™ (May et Murray, 1991a et b ; Murray et May 1995)
- FACT-SAGE™ (Bale *et al.*, 2002)
- IVTANTHERMO™ (Belov *et al.*, 1999)
- MTDATA™ (Davies *et al.*, 1990)
- THERMOCALC™ (Sundman *et al.*, 1985)
- HSC™ (Roine, 1997)

Malheureusement, les renseignements accessibles *via* les sites internet ne permettent pas d'être absolument affirmatif sur ce point.

En ce qui concerne la dépendance des propriétés par rapport à la température et à la pression, les informations collectées sont très différentes suivant les auteurs. Les bases dédiées à la modélisation à haute pression/haute température reportent systématiquement une expression polynomiale de la capacité calorifique pour les phases condensées (Berman 1988, Holland et Powell 1990, Gottschalk 1997, Chatterjee *et al.*, 1998). La dépendance à la variation de pression n'est pas reportée dans la base de Chatterjee *et al.* (1998). Si beaucoup de bases reprennent l'expression polynomiale de la capacité calorifique lorsque celle-ci est connue, aucune base, en dehors de celles citées précédemment, ne reporte de propriété permettant d'estimer la dépendance à la pression, hormis le volume molaire (qui est supposé constant). En ce qui concerne les espèces aqueuses, en principe, seule la dépendance à la température est reportée. Seule la base associée au code SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992) fournit des coefficients et un logiciel permettant de prendre en compte l'influence de la pression et de la température sur les propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses. C'est une des grandes originalités des travaux de Helgeson *et al.* (1981) et Tanger et Helgeson (1988), et des travaux ultérieurs effectués par l'équipe de Helgeson, mais cela rend également cette base particulièrement difficile à enrichir en nouveaux complexes aqueux.

Pour les bases ne comportant que les constantes des réactions de formation des phases, l'extrapolation à des températures différentes de 25°C s'opère soit par le biais de l'approximation de Van't Hoff si l'enthalpie de la réaction à 25°C est reporté ou bien au moyen d'une expression polynomiale du log K en fonction de la température (cf. § 2.4). Les renseignements concernant l'obtention des coefficients de la fonction utilisée manquent généralement (Parkhurst et Appelo, 1999). De plus, un certain nombre de bases reportant des constantes d'équilibre de phases minérales reprennent les données de SUPCRT92 en y mêlant des réactions impliquant des complexes aqueux, voire des éléments chimiques extérieurs à cette base. Pour les espèces aqueuses, on obtient alors, sous une apparente uniformité (constantes d'équilibre), une base pour

laquelle la nature et la qualité de l'extrapolation de la constante d'équilibre en fonction de la température sont très hétérogènes. Cette situation concerne notamment la base Data0.com du code EQ3/6 (Wolery, 1992) dont le cœur est constitué par la base SUPCRT92 mais pour lesquelles les espèces aqueuses ajoutées ne respectent pas le formalisme HKF défini par Helgeson *et al.* (1981). Figurent même dans cette base de nombreuses espèces pour lesquelles n'est répertoriée que la constante d'équilibre à 25°C. Dans ces conditions, un simple calcul de spéciation devient entaché d'une erreur, dès lors plus importante, alors que la température s'écarte de la température de référence de 25°C.

6.2. PHASES CONCERNEES.

La nature des phases répertoriées dans une base dépend souvent de l'application et du public visés.

Dans ce registre, le modélisateur est confronté à un problème récurrent. Il s'agit du faible nombre de complexes aqueux reportés dans les bases non liées à un code géochimique (Robie et Hemingway, 1995). Dans bien des cas, les bases utilisées dans la modélisation des interactions eau roches sont complétées de ce point de vue à partir de compilations spécialisées telles que : Baes et Mesmer (1976, 1981), Bard *et al.* (1965), Hogfeldt (1982), Martell *et al.* (1998), Martell et Smith (1974-1989), Sillen et Martell (1964), C'est le cas notamment de la base de Wolery (1992).

En ce qui concerne la nature des phases répertoriées, on distinguera quatre grandes familles de bases :

- les bases « géochimiques », généralistes, elles offrent la plus grande diversité ;
- les bases « métallurgiques », se focalisant sur les corps simples (oxydes ou alliages) et couvrant une grande diversité d'éléments chimiques ;
- les bases « métamorphiques » servant à la modélisation d'assemblages géologiques à hautes températures et pressions. Ce sont des bases pauvres en éléments et en phases associées (Berman 1988, Holland et Powell 1990, Gottschalk 1997, Chatterjee 1998) ;
- les bases « nucléaires », développées par des agences nationales ou internationales, spécialisées dans la gestion des déchets nucléaires. Cette application particulière a généré une forte demande dans le domaine de la modélisation géochimique et le développement de bases souvent axées sur la stabilité de phases porteuses de radioéléments (Grenthe *et al.*, 1992).

6.3. QUALITE DES BASES

D'une manière générale, une base de données est jugée sur la richesse, la diversité des informations qu'elle délivre mais aussi sur leur qualité.

Les pré-requis pour pouvoir juger de la qualité des informations d'une base de données sont :

- des données référencées ;
- une procédure de sélection, de critique et d'homogénéisation documentée.

La base NEA TDB fournit dans ce domaine un très bon exemple de procédures documentées (Grenthe *et al.*, 1992), lesquelles ont en partie aidé à la rédaction des sections 2.4 et 5.1 du présent rapport.

L'origine des données est un point particulièrement sensible et toutes les bases ne fournissent pas les mêmes efforts en matière de transparence. Premier point, toutes les bases ne fournissent pas les références des données (Parkhurst et Appelo, 1999). Lorsque celles-ci sont disponibles, les références peuvent très bien concerner d'autres compilations de données (Johnson *et al.*, 1992). Il existe également des exemples de bases faisant figurer le résultat d'estimation ou des références de type « written communication ».

Beaucoup de bases sont en fait des collections de données sans soucis particuliers de cohérence. Suivant les auteurs, ce terme recoupe des réalités différentes :

- *A minima* il s'agit d'harmoniser les données expérimentales en utilisant les mêmes états de référence et expressions numériques pour extraire les propriétés thermodynamiques de référence de chaque phase à l'état standard.
- La cohérence peut concerner la comparaison de résultats expérimentaux provenant de sources différentes, suivie d'une procédure de sélection documentée. C'est le cas de la base NEA TDB ou de la base JANAF (Chase *et al.*, 1998). Un autre exemple est donné par la base Slop98.dat (associée au code SUPCRT92), dont le cœur est constitué, pour les phases minérales, par le travail de Helgeson *et al.* (1978). Ces auteurs ont réalisé une collection critique de données pour lesquelles les règles de sélection sont publiées.
- Certains auteurs mettent au point des procédures numériques pour minimiser les écarts entre les différentes sources. A ce titre, les bases métamorphiques font l'objet d'un travail particulier où les données des phases individuelles sont numériquement mises en cohérence avec les résultats d'expérimentations sur des réactions impliquant plusieurs de ces phases. Malheureusement, les auteurs de ces bases (Berman, 1988 ; Holland et Powell, 1990 ; Gottschalk, 1997 ; Chatterjee *et al.*, 1998) se sont servi des mêmes algorithmes pour extraire les données manquantes. Il est difficile, dans une même procédure, d'extraire des données et de les valider dans le même temps. Le code JESS utilise également une procédure de ce type (May et Murray, 1991a et b) mais elle ne concerne que le système chimique étudié par l'utilisateur et non pas la totalité de la base.

Le critère de qualité se traduit également à travers la notion d'incertitude sur les données compilées. L'incertitude est particulièrement difficile à apprécier en ce qui concerne les bases de données thermodynamiques. Pour plusieurs raisons. La raison majeure est que l'incertitude sur la valeur d'une propriété thermodynamique est difficile à estimer. De plus, ce paramètre n'est pas pris en compte en pratique dans les calculs géochimiques. Même si l'incertitude sur les résultats des mesures calorimétriques est reportée (Johnson *et al.*, 1992), l'incertitude sur les données associées n'est pas prise en compte. De plus, en ce qui concerne les phases minérales, l'état de cristallinité, la composition précise, l'état de surface sont autant de facteurs qui peuvent influencer les valeurs mesurées. Enfin, pour les expériences de mise à l'équilibre, l'estimation ne peut pas prendre en compte l'adéquation du dispositif expérimental au système chimique étudié (cas de la carbonatation des phases cimentaires). En pratique, l'incertitude sur les données mesurées n'est pas toujours reportée. Wanner (2000), recommande de faire alors appel à la notion d'« educated guess² », également appelée "knowledge basis" et qui est acquise dans chaque équipe et spécialité...

Un point est particulièrement intéressant à noter. Il n'existe que de rares exemples de compilations dont les auteurs expliquent réellement les raisons de leur choix, au-delà de l'étalage des valeurs disponibles. D'ailleurs certains auteurs proposent plusieurs valeurs pour une même propriété (Woods et Garrels, 1987). Il faut dire que réaliser un choix a priori n'est pas toujours évident, faute d'arguments décisifs. La base Wagman *et al.* (1982) comporte par exemple, une longue première partie relative aux conventions utilisées, aux méthodes d'extractions de données. En revanche, les raisons pour lesquelles les auteurs ont retenu telle ou telle valeur ne sont pas données. C'est le cas de la plupart des bases.

6.4. SUPPORTS ET DISTRIBUTION DES BASES.

Les bases « métamorphiques » sont publiées et donc accessibles. De plus, un code de calcul spécifique, téléchargeable gratuitement, accompagne chacune de ces bases. Voici les liens permettant d'accéder à ces bases :

- <http://www.gis.nrcan.gc.ca/twq.html> (Berman, 1988) ;
- <http://www.esc.cam.ac.uk/astaff/holland/thermocalc.html> (Holland et Powell, 1990) ;
- <http://www.gfz-potsdam.de/pb4/pg1/dataset/index.html> (Gottschalk, 1997) ;
- <http://www.uni-bayreuth.de/departments/math/org/mathe7/OLBRICHT/software/Bayes/Bayes.htm> (Chatterjee *et al.*, 1998).

² Educated guess : expression idiomatique, spéculation basée sur l'expérience passée, la connaissance.

Les bases liées à des codes géochimiques ou thermodynamiques sont également souvent téléchargeables, par exemple sur les sites suivants :

- Slop98.dat (Shock, 1998) <http://geopig.asu.edu/index.html> ;
- Le site de l'école des Mines de Paris permet de télécharger de nombreuses bases <http://chess.ensmp.fr/databases.html> ;
- le site de l'agence japonaise pour la gestion des déchets nucléaires JNC <http://migrationdb.jnc.go.jp/english.html> pour la base JNC TDB (Yoshida et Sasamoto, 2004) ;
- le site de l'agence suisse pour la gestion des déchets nucléaires (NAGRA) <http://les.web.psi.ch/TDBbook/> pour la base NAGRA/PSI (Pearson *et al.*, 1992) ;
- Le projet Common thermodynamic database de l'école des mines de Paris, <http://www.cig.ensmp.fr/~vanderlee/ctdp/download.html>.

La base HATCHES (Cross et Ewart, 1991) est disponible sur demande à partir du site http://www.sercoassurance.com/ea/weg_chem.htm.

Les bases « métallurgiques » ou « généralistes » sont le plus souvent payantes. Elles existent sous forme numérique par l'intermédiaire d'un code associé qui empêche toute consultation directe et parfois toute mise à jour en raison du caractère commercial des logiciels associés. Certaines bases sont payantes et les données fournies en fonction de la problématique formulée (exemple Thermodata à Grenoble). Il existe également des bases non numériques, disponibles uniquement sous la forme d'ouvrages (Chase *et al.*, 1998 ; Grenthe *et al.*, 1992).

6.5. EXEMPLES COMMENTES

La liste qui suit n'est pas exhaustive mais elle est relativement étendue. Pour les bases auxquelles nous avons réellement pu avoir accès, on trouvera une description plus précise en Annexe 1.

6.5.1. Bases liées aux travaux de Helgeson *et al.* (1978)

Les travaux de Helgeson *et al.* (1978) ont été largement popularisés en 1992 par la mise à disposition de SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992), un code permettant de calculer les propriétés thermodynamiques et les constantes d'équilibre des réactions de formation des phases en fonction de la température et la pression (cf. § 2.5). La dernière mise à jour constitue la base Slop98.dat (Shock, 1998). SUPCRT92 naît de la réunion de la base de Helgeson *et al.* (1978) avec des travaux de Helgeson *et al.*, (1981), de Tanger et Helgeson (1988) et de Shock *et al.* (1992) sur les espèces aqueuses, et ceux de Johnson et Norton (1991) sur les propriétés thermodynamiques et électrostatiques de l'eau sub- et supercritique. L'adéquation des propriétés des espèces aqueuses avec celles des minéraux n'est pas vérifiée pour la majorité des

minéraux. Des développements plus récents peuvent être trouvés dans Sassani et Shock (1998) et Murphy et Shock (1999). D'une manière générale, les travaux publiés après 1998 ne sont pas pris en compte. C'est aussi le cas pour les études concernant en particulier l'aluminium (Pokrovskii et Helgeson, 1995 et 1997 ; Tagirov et Schott, 2001) ou la silice (Rimstidt, 1997 ; Gunnarsson et Arnórsson, 2000 ; Stefánsson, 2001). Certains des travaux récents autour de cette base ont trait à l'incorporation d'espèces organiques (Plyasunov et Shock, 2000).

SUPCRT92 est un des rares codes non commerciaux permettant le calcul des constantes d'équilibre de réactions de formation en fonction de la température et de la pression, de 0°C, 1 bar à 1000°C et 5000 bars, et qui n'a pas d'équivalent à notre connaissance. Il ne prend pas en compte la dépendance à la pression autrement que *via* le volume, pour les phases minérales. Cette dépendance est introduite pour les espèces aqueuses mais les coefficients pour chaque espèce aqueuse sont nombreux (7) et, bien que Shock et Helgeson (1988) et Shock *et al.* (1992) aient proposés des algorithmes d'estimation de certains de ces coefficients, il n'existe pas pour l'instant de code largement diffusé permettant leur estimation pour des espèces non étudiées par Helgeson et ses collaborateurs.

SUPCRT92 constitue le cœur des bases suivantes :

- Data0.com (EQ3/6, Wolery, 1992)
- HATCHES (Cross et Ewart, 1991)
- NAGRA/PSI (Pearson *et al.*, 1992 ; Hummel *et al.*, 2002)
- JNC TDB (Yoshida et Sasamoto, 2004)
- CHESS (van der Lee, 1998)
- CTDP (van der Lee et Lomenech, 2004)

6.5.2. Bases liées au métamorphisme

Ce sont des bases pauvres en éléments et en phases associées (Berman, 1988 ; Holland et Powell, 1990 ; Gottschalk, 1997 ; Chatterjee *et al.*, 1998) comme il a été évoqué plus haut. A l'exception de Holland et Powell (1990), elles ne contiennent pas d'espèces aqueuses et permettent toutes de tenir compte de l'influence de la pression via des expressions complexes, sauf la base de Chatterjee *et al.* (1998). Ces bases contiennent proportionnellement beaucoup de données originales (et non pas issues d'autres compilations ou bien recalculées) et elles subissent une procédure de mise en cohérence permettant d'obtenir une estimation réaliste de l'incertitude sur les valeurs des propriétés thermodynamiques. En revanche, cette procédure rend les données difficilement transportables dans des compilations plus larges.

6.5.3. Bases liées à des codes géochimiques.

Sont regroupées dans cette section les bases de EQ3/6 (Wolery, 1992), PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999), MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991), WATEQ4F (Ball et Nordstrom, 1992) et CHESS (van der Lee, 1998). Elles présentent de nombreux points communs :

- Ces bases présentent une collection de constantes de réactions de formation.
- L'extrapolation à des températures différentes de 25°C se fait *via* une interpolation de $\log K$ calculés à 0, 25, 60, 100, 150, 200, 250, et 300°C. L'approximation de Van't Hoff est également proposée dans certains cas. Les méthodes d'interpolation ou de calcul des $\log K$ en température ne sont pas systématiquement documentées.
- Les références peuvent être difficiles à obtenir, voire inexistantes (dans les documents publics en tout cas).
- Ces bases sont organisées autour d'espèces aqueuses primaires qui servent notamment à l'écriture des réactions. Les propriétés thermodynamiques de ces espèces ne sont généralement pas fournies.

Appartenant à cette famille de bases, la base Data0.com, liée au code EQ3/6 possède un statut particulier. Elle est organisée autour de la base SUPCRT92. Elle fournit plus de renseignements que les autres et notamment les valeurs ΔG_f° , ΔH_f° , S_f° en commentaires ainsi que les références bibliographiques. Par contre, les données rajoutées à SUPCRT92 l'ont été sans soucis particulier de cohérence. On compte même une collection importante, pour les minéraux argileux, de données calculées au moyen d'une méthode non publiée (Wolery, 1978). La base Data0.com reste malgré tout une référence pour les codes de simulation géochimique.

6.5.4. Bases liées à l'exploitation d'un logiciel de gestion des propriétés thermodynamiques

Toutes ces bases sont commerciales, accessibles via l'acquisition d'un logiciel associé, sauf la base associée au logiciel GEMS.

FactSage™, <http://www.factsage.com/>

FactSage™ est né de la combinaison de deux ensembles de logiciels, FACT™ et Chemsage™. FACT™ est un système de gestion de base de données thermodynamiques comprenant une collection propre. Celle-ci regroupe des données fournies par l'association SGTE pour les phases condensées, par la société Oli Systems pour les électrolytes, ainsi que les données de SUPCRT92, toujours pour les complexes aqueux. L'ensemble couvre environ 10000 phases condensées. Le logiciel FactSage™ intègre les fonctionnalités les plus variées en matière de calcul et de représentation de propriétés thermodynamiques ainsi que la possibilité de simulation

de réactions. Etant donnée la nature des bases associées, il s'agit d'un logiciel s'adressant plutôt aux métallurgistes.

JESS™, http://jess.murdoch.edu.au/jess/jess_home.htm

JESS (Joint Expert Speciation System, May et Murray 1991a et b) est un ensemble de logiciels dédié à la modélisation d'équilibres chimiques, associé à une base de données couvrant 70000 espèces chimiques et phases condensées. Le système permet de modéliser des réactions tout en gérant la cohérence des valeurs retenues pour le système considéré. Il contient à la fois des données sur des substances individuelles et sur des réactions. Il s'agit d'une des bases les plus complètes applicables aux interactions eau-roches.

MALT2™, <http://www.kagaku.com/malt>

MALT2™ est un logiciel japonais qui comprend à la fois une base de données (4931 phases), un simulateur chimique et un ensemble d'aides à la représentation graphique permettant de tracer des diagrammes de phase, diagrammes Eh-pH, Les espèces collectées sont essentiellement inorganiques.

IVTANTHERMO™, http://www.openweb.ru/thermo/index_eng.htm

Ce logiciel, assez semblable dans ses fonctionnalités à MALT2™, offre la particularité de donner accès aux constantes acquises et compilées par les auteurs russes et en particulier Gurvich *et al.* (1989-1994) ainsi que les JANAF Tables (Chase, 1998). Il gère une base de 2500 phases inorganiques formées par 96 éléments. Il comprend une base de données, un outil de gestion de la base, un simulateur chimique et des routines pour les représentations graphiques.

MTDATA™, <http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/mtdata/>

Logiciel classique de gestion d'une base de données, de calcul d'équilibres et de représentation graphique, MTDATA se singularise par la variété et la qualité de ses graphes. La base de données repose sur les travaux de l'association SGTE (voir plus loin) pour les phases condensées et sur des compilations propres pour les complexes aqueux.

THERMOCALC™, <http://www.thermocalc.com/>

Ce logiciel est centré sur la représentation graphique des propriétés thermodynamiques et des équilibres entre phases. Il ne comprend pas de simulateur chimique. Son cœur de base est constitué par les données SGTE. Les équilibres en solution sont calculés grâce aux données de SUPCRT92 mais aussi grâce à des bases propres. Il semble que certaines de ses bases aient été collectées pour répondre particulièrement aux besoins de la modélisation en contexte de stockage de déchets nucléaires (Sundman *et al.*, 1985).

GEMS, <http://les.web.psi.ch/Software/GEMS-PSI/>

Cette suite de logiciels exploite la base NAGRA/PSI et semble avoir été développé à l'origine pour répondre aux besoins spécifiques de la NAGRA (agence suisse de gestion des déchets nucléaires). Par rapport à ses concurrents, il s'agit du seul logiciel gratuit de cette section. Il intègre, de plus, des fonctionnalités étendues en matière de simulation des interactions eau-roche, notamment en ce qui concerne la modélisation des réactions de complexation de surface. Il est dépourvu d'outils de représentation graphique.

HSC™, http://www.outokumpu.com/template/Page_____8096.asp

La base comprend 17000 phases condensées dont la moitié d'espèces organiques. Elle est incorporée à un logiciel permettant de calculer la valeur des propriétés en fonction de la température. Le logiciel permet de réaliser des diagrammes de phase, des équilibres en solution. Il est particulièrement utilisé par les métallurgistes, son cœur de base reposant sur les JANAF Tables (Chase, 1998). Mais sa collection de données très conséquente lui permet des applications dans d'autres domaines.

6.5.5. NEA TDB

La base NEA TDB (Thermodynamic Database Project) est issue d'un projet regroupant plusieurs agences liées à l'énergie nucléaire et en particulier à la gestion des déchets de cette industrie. L'ensemble du projet vise mettre à la disposition de la communauté scientifique des données thermodynamiques pour la modélisation des interactions eau-roche impliquant des radionucléides. Les données publiées font l'objet d'un effort particulier pour leur mise en cohérence et leur sélection. Les documents papiers sont au nombre de 4 : Grenthe *et al.* (1992), Silva *et al.* (1995), Rard *et al.* (1998) et Lemire *et al.* (2001). Les données sont également disponibles sous forme numérique sur le site <http://www.nea.fr>. Hormis les données sur les phases porteuses de radionucléides, la base d'origine contient les propriétés de phases auxiliaires : 120 complexes aqueux, 95 phases condensées et 65 gaz. Pour chaque phase, la base fournit les ΔG_f° , ΔH_f° , S_f° et C_p (fonction à 6 coefficients) et l'incertitude associée. La base ne fournit pas de volumes molaires. Cette base a servi de référence pour la constitution de nombreuses collections. Il en existe une version au format CHESS téléchargeable sur le site de l'Ecole des Mines de Paris. Cette version donne une liste de constantes de réactions d'équilibre. Pour l'instant, les éléments chimiques ciblés sont l'uranium, l'américium, le neptunium, le technétium, le plutonium, le radon. Des projets seraient en cours concernant le nickel, le fer et l'étain.

6.5.6. Bases des agences de gestion des déchets nucléaires

Sont regroupées dans cette section, les bases construites par les agences gouvernementales liées à la gestion des déchets nucléaires :

- NIREX (UK), base HATCHES
- NAGRA (Suisse), base NAGRA/PSI
- JNC (Japon), Base JNC TDB
- Thermochimie (France), Base ANDRA

Ces collections consistent en un assemblage critique de données provenant de la base NEA TDB pour les radionucléides et de la base Data0.com (EQ3/6, Wolery 1992) pour les autres phases. Rappelons que cette dernière est déjà un assemblage de données issues de la base SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) qui est elle-même une collection critique dont le cœur est constitué par le travail d'Helgeson *et al.* (1978), Comme on le voit, remonter à l'origine d'une propriété thermodynamique peut réclamer de la patience. L'intérêt de ces bases est que les agences subissent de fortes pressions avec des exigences de transparence et de qualité. De fait, ce sont quasiment les seules bases publiques à être mises à jour périodiquement et à être accompagnées d'une documentation conséquente.

6.5.7. Compilations sans lien avec un logiciel

NIST-JANAF Tables

Malcolm W. Chase, Jr. 4th ed. American Chemical Society; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998. Journal of physical and chemical reference data. Monograph 9. Collection critique de données couvrant environ 2000 espèces différentes. C'est la compilation de référence de nombreuses autres compilations. Elle est rééditée périodiquement, l'édition la plus récente, la quatrième, date de 1998. Pour chaque substance sont fournies les valeurs de ΔG_f° , ΔH_f° , S_f° et C_p ainsi que la constante d'équilibre de leur réaction de formation. Pour chaque substance sont reportées les raisons du choix des valeurs retenues par les auteurs. La procédure de sélection des données est particulièrement bien documentée.

NBS Tables

Base compilée par Wagman *et al.* (1982). Avec la base de Robie et Hemingway (1995), il s'agit de la collection de données la plus utilisée dans les géosciences. Malheureusement, elle ne fait pas l'objet d'une réactualisation régulière et surtout les constantes ne sont pas référencées. En revanche, elle a l'avantage de comporter à la fois des complexes aqueux et des phases minérales.

Robie et Hemingway (1995)

Base éditée par l'USGS, elle est très populaire dans les géosciences. Elle se présente sous forme d'un document papier avec un souci particulier d'aider le lecteur dans sa recherche. Il s'agit de la troisième réédition d'un document proposé par Robie et Walbaum (1968) puis par Robie *et al.* (1978). Elle est riche en minéraux et en éléments chimiques mais ne comporte qu'une espèce aqueuse par élément chimique. En effet, l'objectif des auteurs est de fournir un outil applicable dans les domaines de la pétrologie expérimentale et du métamorphisme.

US Bureau of Mines

Les compilations proposées par cet organisme constituent une curiosité à plus d'un titre. Tout d'abord les données sont disponibles dans deux types d'ouvrages :

- les « Bulletin » qui regroupent à la fois des données de la littérature et des données acquises par les chercheurs de cet organisme.
- les « Report of investigation », ouvrages plus courts (moins de 30 pages généralement) et qui rendent compte de l'acquisition de données expérimentales par des agents du Bureau ou de la compilation d'un nombre limité de données.

Une des particularités du US Bureau of Mines aujourd'hui défunt, est qu'il possédait des laboratoires spécifiques qui ont produit une somme importante de données thermodynamiques. Malheureusement, les compilations proposées dans les Bulletin ne rendent compte que des données acquises sur des corps simples, pouvant provenir d'autres compilations. De plus, la procédure de sélection n'est absolument pas documentée. Autre problème : il n'existe pas, à notre connaissance, de liste référencée de l'ensemble des données acquises expérimentalement. On rencontre plus ou moins le même problème pour l'organisation de chaque bulletin, ce qui en rend la lecture assez fastidieuse. Pour autant, les compilations et les « Report of Investigation » sont encore aujourd'hui largement cités dans la littérature. Ces documents constituent une part importante des sources utilisées par Helgeson *et al.* (1978) et Robie *et al.* (1978). Le Tableau 15 dresse une liste des bulletins liés à la compilation de données thermodynamiques.

En outre, le bureau a édité des monographies sans rapport avec les collections usuelles comme par exemple : King, 1973. Thermodynamic Properties of Copper and Its Inorganic Compounds (Inkra Monograph), U.S. Bureau of Mines.

La liste de publications suivante (non exhaustive) constitue un exemple des données acquises expérimentalement et publiées par les chercheurs du US Bureau of Mines :

- Mah A.D. (1960) Thermodynamic properties of manganese and its compounds, U.S. Bureau of Mines, Rept. of Inv. 5600
- Kelley K.K., Todd S.S., Orr R.L., King E.G. et Bonnickson K.R. (1953) Thermodynamic properties of sodium-aluminum and potassium aluminum silicates. U.S. Bureau of Mines, Rept. of Inv. 4955, 21 pp.

- DeKock C.W. (1982) Thermodynamic properties of selected transition metal sulphates and their hydrates. U.S. Bureau of Mines Information Circular, 9810, 1-45.
- Pankratz L.B. et Kelley K.K. (1964) High-temperature heat contents and entropies of akermanite, cordierite, gehlenite and merwinite, U.S. Bureau of Mines, Rept. of Inv. 6555
- Bennington K.O., Brown R.R., Bell H.E. et Beyer R.P. (1987) Thermodynamic properties of two manganese silicates, pyroxmangite and fowlerite. U.S. Bureau of Mines, Rept. of Inv. 9064, 22 pp.
- King E.G., Weller W.W. et Christensen A.U. (1960) Thermodynamics of some oxides of molybdenum and tungsten. U.S. Bureau of Mines, Rept. of Inv. 5664, 29 pp.

Titre	Numéro
The entropies of inorganic substances	350
High-temperature specific-heat equations for inorganic substances	371
The free energies of vaporization and vapor pressures of inorganic substances, 1935	383
Metal carbonates: correlations and applications of thermodynamic properties, 1935	384
Heats of fusion of inorganic substances	393
A revision of the entropies of inorganic substances, 1935	394
The thermodynamic properties of sulphur and its inorganic compounds	406
The thermodynamic properties of metal carbides and nitrides	407
The entropies of inorganic substances; Revision of data and methods of calculations, 1940	434
High temperature heat content, heat capacity, and entropy data for inorganic compounds	476
Entropies of inorganic substances; Revision on data and methods of calculations, 1948	477
Heats and free energies of formation of inorganic oxides	542
High-temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds, 1960	584
Entropies of the elements and inorganic compounds	592
Réédition des bulletins 383, 384, 393, and 406	601
Thermodynamic Properties of 65 Elements, Their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides, 1963	605
Chemical Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Substances. Properties of the Alkane Hydrocarbons, C1 through C10 in the Ideal Gas State from 0 to 1500 K, 1974	666
Thermodynamic properties of nickel and its inorganic compounds	668
Thermodynamic properties of elements and oxides, 1982	672
Thermodynamic properties of halides, 1984	674
Thermodynamic data for mineral technology, 1984	677
Thermodynamic properties of sulfides, 1987	689
Thermodynamic properties of carbides, nitrides, and other selected, 1995	696

Tableau 15 - Liste des bulletins édités par le US Bureau of Mines en relation avec la compilation de données thermodynamiques

Autres bases de données

De nombreux autres auteurs proposent également leurs propres compilations sous forme d'ouvrages. Parmi les plus populaires, nous citerons les ouvrages de Gurvich *et al.* et de Barin. Ces deux auteurs fournissent des compilations critiques, mises à jour plus ou moins régulièrement. Les données des éléments reposent sur les travaux de l'association CODATA. Ces compilations concernent environ 2000 phases différentes :

- Barin, 1995 (3^{ème} édition) : comprend 3300 substances pures et liste leurs valeurs de ΔG_f° , ΔH_f° , S_f° et C_p ainsi que la constante d'équilibre de leur réaction de formation, de 100°K à 5000°K. La base est disponible en version numérique sur demande. Il semble qu'il existe une filiation entre la compilation de Barin et celle de Knacke *et al.* (1991) ;
- Gurvich *et al.* (1989, 1990 et 1994, 4^{ème} édition) : compilation composée de trois ouvrages auxquels il faut ajouter un quatrième portant sur les éléments B, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, Ba et leur composés. Elle couvre environ 1600 phases condensées formées de 60 éléments. Les données reportées sont semblables à la compilation de Barin.

7. Ressources en lien avec la collection et la maintenance de bases de données

Ce chapitre dresse une liste d'auteurs ou d'organismes liés à la compilation de données thermodynamiques.

7.1. RECENSEMENT ET CRITIQUE DES BASES DE DONNEES

Quelques auteurs et organismes ont publié des documents portant sur la revue critique des bases thermodynamiques et notamment :

- L'exercice de comparaison de bases de données réalisé par Engi (1992). L'auteur y dresse une liste de critères permettant d'évaluer la qualité d'une base de données et compare cinq bases entre elles ;
- Le rapport NEA (Survey of thermodynamic and kinetic databases) qui est disponible sur internet à l'adresse : <http://www.nea.fr/html/science/docs/1996/nsc-doc96-27.html>. Il s'agit d'un travail datant de 1996, résultat de la collaboration de 11 organismes internationaux, visant à évaluer les disponibilités et les besoins en bases thermodynamiques dans l'optique du stockage des déchets nucléaires ;
- Le rapport JETDEM qui est le fruit d'un autre projet européen pour l'évaluation des bases de données thermodynamiques utilisables dans le domaine du stockage des déchets nucléaires. Il est disponible sur internet à l'adresse : <http://www.fz-rossendorf.de/JETDEM/>.

7.2. ORGANISATIONS

7.2.1. NEA

(Nuclear Energy Agency), <http://www.nea.fr>

Basée à Paris, l'agence internationale héberge un projet, actif depuis le début des années 1990, qui vise à fournir aux différentes organisations partenaires et liées à l'énergie nucléaire, une base de données thermodynamiques critiquées. Les données publiées sont déjà intégrées dans les bases des agences de gestion des déchets radioactifs japonaise, anglaise ou suisse.

7.2.2. CODATA

(Committee on Data for Science and Technology), <http://www.codata.org>

Basée à Paris, cette agence internationale vise à fournir à la communauté scientifique des données de référence dans de nombreux domaines. En ce qui concerne les

données thermodynamiques, les travaux de l'organisation n'ont porté que sur les propriétés de 34 éléments (Cox *et al.*, 1989) dans leur état fondamental. Ces données font référence pour calculer l'entropie de seconde loi. Mais comme le nombre d'éléments est restreint, les autres auteurs de bases de données doivent faire appel à d'autres sources pour les éléments non répertoriés par CODATA.

7.2.3. SGTE

(Scientific Group Thermodata Europe), <http://www.sgte.org>

SGTE est un regroupement international d'organismes publics ou privés impliqués dans le développement d'une base de données thermodynamiques. Les champs d'application visés sont principalement la métallurgie mais aussi la gestion des déchets nucléaires. Parmi les organismes membres, on retrouve :

- France INP Grenoble, THERMODATA, U. Paris Sud (LCPMB)
- Allemagne U. Aachen (LTH), Max-Planck Institut Stuttgart, GTT
- Suède RIT Stockholm, THERMOCALC
- UK, NPL Teddington, AEA technology

La base SGTE est en partie publiée pour les éléments purs par Dinsdale (1991) et pour l'ensemble des éléments inorganiques par SGTE (1999). Elle est reprise, au même titre que les JANAF Tables, dans la plupart des logiciels commerciaux précités.

7.2.4. CDTP

(Common Thermodynamic Database Project), <http://ctdp.enscm.fr/about.html>

Ce projet, initié par l'Ecole des Mines de Paris (van der Lee et Lomenech, 2004), vise à fournir à la communauté des scientifiques travaillant dans le domaine de la modélisation géochimique, une base de données aussi riche que possible et surtout téléchargeable sur internet. La base pourrait être enrichie sur demande auprès des auteurs. Les partenaires financiers sont des entreprises françaises : Total, CEA, EDF, IRSN. Les auteurs espèrent obtenir une base la plus complète possible, dont les données ne seraient pas certifiées mais évaluées au moyen d'un système de notation.

7.2.5. NIST

(National Institute of Standards and Technology), <http://www.nist.gov/>

Organisme américain, le NIST vise à promouvoir la diffusion des technologies et à fournir des matériaux et des données pour l'amélioration des procédés dans les domaines de la recherche scientifique et de l'industrie. En ce qui concerne le sujet du présent document, le NIST édite les JANAF Tables (Chase, 1998) et fournit une base de données accessible par internet à partir du lien <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, ou bien sous forme de CD-Rom. La base concerne 6600 phases condensées et 9800

réactions. Pour chaque composé, elle délivre les valeurs de ΔH_f° , S_f° et C_p en utilisant pour cette dernière un polynôme à 5 coefficients.

7.3. AUTRES RESSOURCES INTERNET

7.3.1. ECDB

(Engineering Chemistry Database), <http://mole.icm.ac.cn/>

Base thermodynamique chinoise accessible par internet, ECDB regroupe les propriétés thermodynamiques de plus de 12000 composés organiques et inorganiques. Concernant les composés inorganiques en particulier, les données fournies semblent être strictement équivalentes à celles délivrées par le NIST.

7.3.2. THERMODEX

(<http://thermodex.lib.utexas.edu/>)

Il s'agit d'un site permettant non pas d'obtenir la valeur d'une propriété thermodynamique, mais de localiser la référence (numérique ou pas) où cette propriété est disponible parmi les 261 références disponibles.

8. Discussion

Comme cela a été développé plus haut, nous distinguerons dans cette discussion deux grandes familles de bases de données : celles regroupant des données des substances individuelles et les bases liées à la modélisation en solution qui contiennent essentiellement des constantes de réaction de formation des phases. Les bases regroupant les données de solution non aqueuses et celles portant sur les espèces organiques ne font pas l'objet du présent rapport. D'autre part, la question des forces ioniques élevées et de l'influence de la pression ne sera qu'évoquée succinctement.

8.1. LES SOURCES D'INCERTITUDE

8.1.1. Acquisition expérimentale

L'incertitude sur les données thermodynamiques a plusieurs origines. Elle provient de la méthode expérimentale d'acquisition et des données complémentaires utilisées par les auteurs pour obtenir les valeurs des propriétés thermodynamiques. De ce point de vue, il faut distinguer les données véritablement mesurées des données effectivement publiées. Celles-ci apparaissent comme le produit final d'un processus de transformation des données brutes comportant plusieurs étapes. La voie calorimétrique permet de mesurer :

- l'enthalpie de réaction qui est ensuite transformée en enthalpie de formation *via* plusieurs cycles de Born-Haber qui font intervenir des enthalpies de formation issues de la littérature ;
- la capacité calorifique qui est une mesure directe.

En ce qui concerne ces mesures, l'appareillage doit être adapté à la propriété à mesurer en fonction de la nature de la phase considérée. L'entropie obtenue par voie expérimentale provient de l'intégration de la courbe $C_p(T) = f(T)$ depuis les températures les plus basses jusqu'à la température ciblée. La température des premières mesures de C_p doit être la plus basse possible. Ce type de mesure doit être réalisé sur des calorimètres adiabatiques, refroidis à l'hélium liquide, ce type d'appareil devenant de plus en plus rares. A ce stade, certains auteurs (Kiseleva *et al.*, 2002) peuvent être tentés d'obtenir une entropie par des méthodes d'estimation, ou en utilisant la relation (3) : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ avec une hypothèse sur ΔG (Drouet *et al.*, 2003). Toutes ces procédures fournissent une estimation moins précise que l'intégration de la courbe de C_p . La capacité calorifique à basse température ne devrait être obtenue qu'au moyen de calorimètres adiabatiques, pour lesquels la mesure est réalisée à l'équilibre pour chaque point de mesure. Les appareils mesurant en continu la variation de chaleur (type de DSC) sont à proscrire dans ce cas. En revanche, leur emploi est envisageable pour les températures supérieures à 25°C, pour lesquelles le temps d'équilibration du calorimètre est beaucoup plus rapide.

La voie chimique peut permettre de déterminer une constante d'équilibre apparente. La première question qu'il faut se poser est l'atteinte de l'équilibre. Essene et Peacor (1995) dressent de ce point de vue un tableau particulièrement sombre des perspectives d'utilisation des données acquises suivant cette voie. Ils insistent sur la nécessité d'atteindre l'équilibre par au moins deux séries de réactants différents (expériences renversées). Il faut savoir que cette procédure ne s'est généralisée qu'à partir des années 1980 dans les domaines de haute température et qu'elle reste exceptionnelle pour les équilibres en phase aqueuse. De plus, la transposition de la constante apparente d'équilibre à la constante intrinsèque d'équilibre fait intervenir un modèle d'activité particulier et un modèle de spéciation. Il est éventuellement possible de s'affranchir du modèle d'activité avec des équilibres effectués à plusieurs forces ioniques mais il reste la question du modèle de spéciation. De plus, certains auteurs utilisent la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température (Aja, 1995) pour en déduire les propriétés thermodynamiques. Ce type de calcul implique une grande incertitude sur la fonction $C_p(T)$ déduite, par rapport à la détermination expérimentale de la même fonction.

8.1.2. Construction de la base de données

La collection des données par les auteurs de bases génère de nouvelles sources d'incertitudes pour l'utilisateur final. La procédure de sélection n'est pas toujours documentée (voir les rapports US Bureau of Mines) ou bien n'existe pas (CTDP project).

Les propriétés des éléments

Pour obtenir l'entropie de formation (de seconde loi), les auteurs doivent soustraire la contribution des éléments dans leur état fondamental. Or, un accord sur les valeurs d'entropie des éléments n'a été trouvé qu'en 1979 et publié largement que 10 ans plus tard (Cox *et al.*, 1989). Encore, cet accord ne concerne-t-il que 34 éléments chimiques au total. L'incertitude introduite par la valeur des entropies des éléments intervient :

- dès la publication des données expérimentales par les auteurs,
- au moment de la mise en cohérence de la base.

Si la valeur est elle-même extraite d'une collection, il faut ajouter une étape supplémentaire pour chaque base par laquelle la valeur aura transité.

Remarque : L'entropie de seconde loi est donc une propriété dont la valeur dépend du choix des entropies des éléments. Il est donc délicat d'utiliser un ΔS° extérieur à la base que l'on considère.

Ce sont sans doute ces problèmes qui ont conduit H.C. Helgeson à raisonner en termes d'enthalpie libre apparente plutôt qu'en termes d'enthalpie libre de formation (cf. § 2.5), afin de s'affranchir de la contribution entropique des éléments. Ce choix est motivé par le fait que, lorsqu'elle est prise en compte, la contribution entropique des éléments s'annule dès lors qu'on considère des réactions entre composés chimiques...

sous réserve que les entropies des éléments soient les mêmes pour les différents composés impliqués, *i.e.* qu'elles ne proviennent pas de bases différentes.

Gestion de l'influence de la température et de la pression

L'influence de la température est représentée par la fonction $C_p(T) = f(T)$. Là encore, l'uniformité n'est pas la règle. La fonction $C_p(T)$ peut comporter de 3 à 7 coefficients suivants les auteurs (cf. § 2.4).

Le plus souvent, l'influence de la pression n'est pas prise en compte de façon spécifique. Dans certains cas, les auteurs reportent la valeur du volume molaire dans les conditions de référence (Robie et Hemingway, 1995 ; base HATCHES). Mais cela ne signifie pas que l'influence du terme $V\Delta P$ de l'équation d'état ait été évaluée. Les seules bases pour lesquelles un tel travail a été réalisé par les auteurs sont les bases de :

- Helgeson *et al.*, 1978 ;
- Bermann, 1988 ;
- Holland et Powell, 1990 ;
- Gottshalk, 1997.

Cas des bases en milieu aqueux (CHESS, PHREEQC, LLNL, ...)

De nouvelles sources d'incertitude apparaissent avec l'établissement de ce type de base qui regroupe non pas des propriétés individuelles de formation mais des constantes d'équilibre. Les réactions de formation en milieu aqueux font généralement appel à une espèce aqueuse de référence par élément et par état redox. Les propriétés thermodynamiques de ces espèces ne sont généralement pas mentionnées (sauf dans le cas de la base Data0.Com Wolery 1992 où ces indications apparaissent en commentaires). De plus, ce type de base utilise deux procédures pour l'extrapolation à des températures différentes de 25°C.

- L'équation de Van't Hoff qui nécessite de connaître la valeur de l'enthalpie de la réaction correspondante. L'approximation est d'autant plus fautive que l'on s'éloigne de 25°C.
- La valeur des constantes de réaction à plusieurs températures. Cela nécessite un algorithme d'interpolation qui n'est pas toujours spécifié, et qui limite le plus souvent le domaine d'étude aux températures inférieures à 300°C, le long de la courbe de saturation eau liquide – vapeur d'eau.

Il faut noter qu'une détermination par voie aqueuse nécessite une vraie procédure expérimentale et il est impératif de vérifier l'adéquation du dispositif avec le système chimique. Un test intéressant dans ce cas est de vérifier la justesse de la balance ionique des solutions publiées. Ce test n'est valable que si les espèces impliquées sont en quantité suffisante pour pouvoir influencer la balance ionique.

Cas intermédiaires

Certaines bases de données traitent les complexes aqueux comme des substances individuelles en listant leurs propriétés thermodynamiques standard de formation à partir des éléments. Ces bases sont systématiquement associées à un logiciel permettant de recalculer les constantes d'équilibres aux conditions de pression et de températures voulus. C'est le cas de SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992), de GEMS/PSI (Karpov *et al.*, 2002), la base associée à PMATCHC (Pearson *et al.*, 2001), et de nombreux logiciels commerciaux tels que JESSTM, IVTANTHERMOTM, MALT2TM, MTDATATM, THERMOCALCTM, FACTSAGETM, ... L'utilisation de ce type de logiciel devient indispensable dès que les conditions de simulation s'éloignent de 25°C et 1 bar.

8.2. NATURE DES REFERENCES.

Il y a beaucoup à dire sur la nature des sources employées par les auteurs. Il est nécessaire de toujours vérifier dans la liste de bibliographie, l'origine de la valeur reportée. Par voie de conséquence, les bases qui ne donnent pas cette liste doivent être utilisées avec circonspection. La liste de bibliographie peut rapidement indiquer si la valeur est issue d'une publication « classique » ou bien si l'origine est difficilement accessible (rapports interne ou mention « written communication ») voire impossible à vérifier (mention « oral communication » ou « personal calculation »).

Certains auteurs préfèrent compléter les données manquantes au moyen de méthodes semi empiriques plutôt que de fournir une base trop disparate. Dans cette catégorie, on rappellera que l'ensemble des constantes d'équilibres concernant les minéraux argileux sont estimés, dans la base de Wolery (1992) suivant une méthode publiée uniquement dans la thèse de l'auteur et récemment, dans un rapport Wolery (2004). On a là un exemple de l'incorporation de données entièrement calculées au moyen d'une méthode de calcul appartenant à une littérature « grise ». La liste bibliographique est donc essentielle à une base, elle permet d'effectuer rapidement un premier classement entre des données purement expérimentales, et des données dont l'origine est plus ou moins claire.

L'exemple de l'akermanite a permis de montrer rapidement les points suivants :

- l'origine des données peut être ancienne ;
- les données peuvent provenir de compilations récentes, issues elles-mêmes d'autres compilations, ... Au final, les valeurs originales peuvent se révéler également anciennes ;
- ce n'est pas parce qu'une base est rééditée que l'ensemble des données est réévalué.

A titre d'exemple, la base Slop98.dat cite pour le quartz le travail de Helgeson *et al.* (1978). Celui-ci cite à son tour une compilation de Robie et Walbaum (1968). Cette dernière compilation a été par la suite réactualisée deux fois, en 1978 et en 1995 (Robie *et al.*, 1978 ; Robie et Hemingway, 1995). Dans la dernière version, il est tenu compte, pour les propriétés du quartz, du travail expérimental de Richet *et al.* (1982). Par contre, ce travail n'est pas pris en compte dans la base Slop98.dat.

8.3. NOTION DE COHERENCE INTERNE.

Cette notion, suivant les auteurs, regroupe différentes réalités. Au sens le plus commun, il s'agit d'appliquer aux données :

- les mêmes valeurs d'entropie de troisième loi pour les éléments ;
- les mêmes fonctions polynomiales pour l'influence de la température voire de la pression.

Certains auteurs (Berman, 1988 ; Holland et Powell, 1990 ; May et Murray, 1991 ; Gottshalk, 1997 ; Chatterjee *et al.*, 1998) lui ont donné un sens plus précis qui se rapprocherait du terme « validation ». Ces auteurs ont en effet comparé les valeurs de constantes de réactions prises dans la littérature avec ces mêmes constantes recalculées au moyen des propriétés des substances individuelles répertoriées dans leurs propres bases. La différence entre les deux étant minimisée, on obtient des bases appelées par les auteurs « cohérentes ».

A ces notions peuvent être ajoutées :

- Celle liée à la cohérence au sein même d'un jeu de données thermodynamiques standard de formation à partir des éléments (ΔG_f^o , ΔH_f^o , ΔS_f^o), pour un composé donné, selon la relation (3) ;
- Celle liée à la contrainte thermodynamique imposant l'existence d'un point triple entre trois domaines de stabilité de composés chimiques distincts. En d'autres termes, le tracé d'un diagramme de phases ne doit pas faire apparaître une zone de recouvrement des domaines de stabilités des différents composés chimiques considérés.

8.4. INCERTITUDE MINERALOGIQUE

En ce qui concerne les phases minérales, l'état de cristallinité, la composition précise, l'état de surface sont autant de facteurs qui peuvent influencer les valeurs mesurées. Pour illustrer ce propos, prenons l'exemple du feldspath potassique KAlSi_3O_8 . Il existe trois espèces minérales majeures de feldspath potassique, le microcline, l'orthoclase et l'adulaire. La base Data0.com (Wolery, 1992) reporte des constantes de formation pour le microcline et l'orthoclase uniquement. Les valeurs reportées sont identiques ($\log K = -0.275$), ce qui semble indiquer que la spécificité minéralogique n'est en fait pas prise en compte. En effet, ces deux minéraux n'appartenant pas au même système cristallin, il est improbable que leur constante d'équilibre à 25°C prenne la

même valeur. Modéliser les interactions entre une solution et une roche donnée requiert donc de connaître la nature minéralogique précise des phases minérales de la roche et de posséder une base de données thermodynamiques suffisamment riche pour que les propriétés des phases particulières à la roche y figurent.

8.5. AUTRES TYPES D'INFORMATION

Compte tenu des points abordés dans les sections précédentes et le reste du document, des besoins peuvent être identifiés en termes d'informations complémentaires à renseigner dans une base de données thermodynamiques. Ces informations sont surtout qualitatives ou semi-quantitatives, et ont pour principale fonction d'aider l'utilisateur à construire le modèle réactif du système (géo)chimique dont il doit simuler le comportement. Ces informations sont listées de façon non exhaustive ci-dessous.

Informations d'ordre minéralogique (lorsqu'il s'agit d'une phase minérale)

Il s'agit de la structure cristalline du minéral, de sa classification (de type Dana) et de la famille minéralogique à laquelle il appartient. L'existence de polymorphes et/ou de minéraux de même structure mais de composition chimique différente peut également être indiquée. Ces informations permettent, le cas échéant,

- d'identifier un cortège minéralogique à inclure dans le système à simuler,
- de sélectionner les pôles d'une solution solide,
- de tenir compte de l'existence de polymorphes pouvant éventuellement jouer un rôle dans le système.

Informations d'ordre géologique (lorsqu'il s'agit d'une phase minérale)

Pour un minéral donné, il s'agit de renseignements sur ses conditions de formation (contexte géologique, environnement géochimique), sur son comportement en contexte d'altération (milieu oxydé ou réduit, par exemple) et son éventuel rôle tampon (pour le pH notamment).

Informations sur la sélection des propriétés thermodynamiques retenues

Il est apparu, dans ce document, que la définition d'un critère simple pour indiquer la qualité d'une donnée était particulièrement difficile, voire hasardeuse. Il semble que la présentation des arguments de sélection sous forme de rapport ou d'article soit préférable, caractérisée par une plus grande visibilité et une plus grande souplesse (mise à jour de l'argumentaire en fonction des nouvelles publications). Ainsi, une première série de rapports (Blanc *et al.*, 2006 ; Gailhanou et Blanc, 2006a,b ; Gailhanou, 2005 ; Vieillard, 2006a,b) définit le cœur de la base de données thermodynamiques à partir duquel THERMODDEM va se développer.

8.6. GENERATION D'UN NOUVEL OUTIL

L'ensemble des réflexions menées dans le présent document conduit à la nécessité de développer une nouvelle base de données qui se voudrait en particulier :

- facilement modifiable en fonction des nouvelles publications de données ;
- source de renseignements pour guider l'utilisateur dans le choix des phases incluses dans le système géochimique à simuler ;
- dans le même temps orientée vers la production, l'acquisition et la critique de données thermodynamiques ;
- facilement accessible aux utilisateurs *via* une connexion internet.

La construction d'une telle base en est, à ce jour, à un stade de développement très avancé (très avancé car il est toujours possible d'apporter des améliorations...). Elle inclut notamment des procédures de validation déjà expérimentées par plusieurs auteurs. Elle repose sur un travail de programmation spécifique important, réalisé sous EXCEL©. Cet outil est, de plus, caractérisé par la volonté de conserver les données sources originales comme données d'entrée, en fournissant dans le même temps la documentation explicitant le traitement réalisé pour traduire/convertir chaque donnée en cohérence avec les conventions retenues dans la base THERMODDEM (vis-à-vis du choix des espèces de base, par exemple).

Parallèlement, une comparaison critique de bases de données parmi celles recensées dans ce document est en cours de réalisation (Blanc *et al.*, 2006), afin d'alimenter la base THERMODDEM. Ces bases visent, pour certaines, des applications environnementales d'autres étant davantage orientées vers l'ingénierie chimique et métallurgique.

9. Conclusion

Le présent rapport s'inscrit dans le cadre du projet THERMODDEM et avait pour objectifs les points suivants :

- Identifier les différentes informations à introduire dans une base de données thermodynamiques, les relations pertinentes à prendre en compte,
- Recenser les modes de production de données manquantes (acquisition expérimentale, estimation, etc.)
- Identifier les critères de gestion des données,
- Identifier les critères de gestion de la qualité des données,
- faire un état de l'art critique des bases de données thermodynamiques existantes,
- Statuer sur la nécessité de développer un nouvel outil.

Il est apparu que les sources d'incertitudes des différentes bases sont multiples et la traçabilité des données parfois délicate. Ceci fait de l'incertitude une notion difficile à quantifier. En outre, un certain nombre de notions absentes des bases de données thermodynamiques existantes ont été identifiées. La réalisation d'une nouvelle base de données est alors apparue nécessaire, avec des fonctionnalités lui permettant d'être :

- facilement modifiable en fonction des nouvelles publications de données ;
- source de renseignements pour guider l'utilisateur dans le choix des phases incluses dans le système géochimique à simuler ;
- dans le même temps orientée vers la production, l'acquisition et la critique de données thermodynamiques ;
- facilement accessible aux utilisateurs *via* une connexion internet.

La construction d'une telle base en est, à ce jour, à un stade de développement très avancé (très avancé car il est toujours possible d'apporter des améliorations...). Une première version officielle sera mise en service au début de l'année 2007.

Il n'est pas possible, dans le cadre du seul projet THERMODDEM, de critiquer les données de l'ensemble de la base. L'idée est de considérer chaque étude de cas ou chaque projet mettant en jeu l'outil de modélisation géochimique comme un moyen de critiquer, dans un système chimique précis, la validité des propriétés thermodynamiques renseignées dans la base. Ceci doit permettre d'entretenir un bon niveau de qualité et même d'améliorer progressivement la base.

Signalons toutefois qu'un choix a été arrêté pour constituer le cœur de THERMODDEM (Blanc *et al.*, 2006). Il est formé par :

- la base CODATA en ce qui concerne bon nombre d'éléments et certains corps simples,
- par la base slop98.dat en ce qui concerne les espèces aqueuses de base, un grand nombre de complexes aqueux et phases minérales,
- par les bases Robie et Hemingway (1995) et de l'U.S. Bureau of Mines (Pankratz, 1982-1995) pour de nombreuses phases minérales et des gaz.

Enfin, des réflexions prospectives doivent être engagées sur des thèmes spécifiques pouvant concerner directement la modélisation du comportement d'un système géochimique, et de déchets en particulier. Il s'agit notamment des lois et paramètres cinétiques, des mécanismes de complexation de surface (cf. van der Lee et Lomenech, 2004), et des corrections d'activité des espèces aqueuses dans le cas des solutions fortement salées. Un certain nombre de ces processus pourraient à terme être rassemblés dans des bases de données telles que THERMODDEM, par exemple.

10. Bibliographie

Aja S.U. (1995) Thermodynamic properties of some 2:1 layer clay minerals from solution equilibration data. *European J. Mineral.*, **7**, p. 325-333.

Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual: EPA/600/3-91/021, Environmental Protection Agency, Athens, Georgia.

ANDRA (2005) Référentiel Matériaux. Rapport ANDRA - à paraître

Baes Jr. C.F., Mesmer, R.E. (1976) The Hydrolysis of Cations. *Wiley-Interscience*, 489 p.

Baes Jr. C.F., Mesmer, R.E. (1981) The thermodynamics of cation hydrolysis. *Am. J. Sci.*, **281**, p. 935–962.

Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S. (2002). FactSage thermochemical software and databases Calphad, **26**, p. 189-228

Ball J.W., Nordstrom D.K. (1992) User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geol. Survey Open-File Report 91-183 (revised and reprinted 1992), Menlo Park, California. 189 p.

Baranger Ph, Altmann S., Barbier J., Bourguignon A., Matray J.M., Piantone P., Sanjuan B., et Wittwer C. (1997) Identification de phénomènes prépondérants de rétention chimique des radionucléides dans l'ensemble granodioritique du site de Charroux-Civray, Étude bibliographique. Rapport A 09045 B RP 0ANT 97-020/A

Bard A.J., Parsons R., Jordan J. (1965) Standard potentials in aqueous solution. Marcel Dekker, New York, Basel. 834 p.

Barin I. (1995) Thermochemical Data of Pure Substances. 3rd edition. 2 volumes VCH: New York.

Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. (1999) IVTANTHERMO for Windows - database on thermodynamic properties and related software. CALPHAD, V.23, No. 2, p.173-180.

Bennington, K. O., Brown, R. R., Bell, H. E., Beyer, R. P. (1987) Thermodynamic properties of two manganese silicates, pyroxmangite and fowlerite. U. S. Bureau of Mines, Report of Investigations 9064, 22 pp.

Benson L.V. (1982) A tabulation and evaluation of ion exchange data on smectites. *Environ. Geol.*, **4**, p. 23-29

Berman R.G. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂- H₂O-CO₂. *J. Petrol.*, **29**, p. 445-522.

Blanc P. (1996) Organisation de l'empilement des minéraux interstratifiés illite/smectite : modélisation thermodynamique et application au domaine expérimental. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 205 p.

Blanc P., Lassin A., Gaucher E.C. (in prep.) Modeling the chemistry of concrete in temperature.

Blanc P., Piantone P., Lassin A., Burnol A. (2006) Thermochimie : Sélection de constantes thermodynamiques pour les éléments majeurs, le plomb et le cadmium. Rapport final. *Rapport BRGM 54902-FR*.

Brendler V. (1999) Physico-Chemical Phenomena Governing the Behaviour of Radioactive Substances. Site-specific characteristics. Restoration Strategies for Radioactively Contaminated Sites and their Close Surroundings RESTRAT - WP2, Issue 2, Rossendorf / Dresden, 72 pp.

Brousse C., Newton R.C., Kleppa O.J. (1984) Enthalpy of formation of forsterite, enstatite, åkermanite, monticellite and mervinite at 1073 K determined by alkali borate solution calorimetry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, p. 1081-1088.

Bruggenwert M.G.M., Kamphorst A. (1979). Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. Dans : Soil Chemistry – B. Physico-chemical models Ed. Bolt G.H., Elsevier, p. 141-203

Charlu T.V., Newton R.C., Kleppa O.J. (1981) Thermochemistry of synthetic Ca₂Al₂SiO₇ (gehlenite)-Ca₂MgSi₂O₇ (åkermanite) melilites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, p. 1609-1617.

Chase, M.W.J. (1998) NIST-JANAF Thermochemical Tables, Journal of Physical Chemistry Reference Data, Vol. 9, 4th Edition. National Institute of Standards and Technology, Washington DC, 1951 pp.

Chatterjee N.D., Kruger R., Haller G., Olbricht W. (1998) The Bayesian approach to an internally consistent thermodynamic database: theory, database, and generation of phase diagrams. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **133**, p. 149-168.

Chermak J.A., Rimstidt J.D. (1989) Estimating the thermo-dynamic properties (DG_f⁰) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. *American Mineralogist*, **74**, p. 1023-1031.

Chery L., Sanjuan B. (1992) Recherche bibliographique sur les valeurs de Kd de 13 éléments dans 3 systèmes géologiques. Rapport ANDRA 620 RP BRGM 92-035, 2 volumes

Chivot J. (2004) Thermodynamique des produits de corrosion. Fonctions thermodynamiques de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température. Document ANDRA, Collection Sciences et Techniques, 241 p.

Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. (1989) CODATA Key Values for Thermodynamics.: editors. Hemisphere Publishing Corp.: New York. 279 pp.

Cross J.E., Ewart F.T. (1991) HATCHES - A Thermodynamic Database and Management System. *Radiochimica Acta*, **52/53**, p. 421-422

Davies R.H., Dinsdale A.T., Chart T.G., Barry T.I., Rand M.H. (1990) Application of MTDATA to the modelling of multicomponent equilibria. *High Temperature Science*, **26**, p. 251-262

DeKock C.W. (1982) Thermodynamic properties of selected transition metal sulphates and their hydrates. *US Bureau of Mines Information Circular*, **9810**, 45 pp.

Dinsdale A.T. (1991) SGTE Data for Pure Elements, *CALPHAD*, 15(4), p. 317-425.

Drouet C., Navrotsky A., Baron D. (2003) On the thermochemistry of solid solutions between jarosite and its chromate analog. *American Mineralogist*, **88**, p. 1949-1954.

Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1990) Surface complexation modelling—Hydrous ferric oxide: New York, John Wiley, 393 pp.

Engi M. (1992) Thermodynamic Data for Minerals: a Critical Assessment. In G.D. Price et N.L. Ross (Eds.), *The Stability of Clay Minerals*, Volume~3 of The Mineralogical Society Series, 2678. London, Chapman et Hal (UK).

EPA (1999) Understanding Variation in Partition Coefficient, Kd, Values. Rapport EPA 402-R-99-004A&B

Essene E.J., Peacor D.R. (1995) Clay mineral thermometry: a critical perspective. *Clays & Clay Minerals*, **43**, p. 728-745.

Falck W.E., Read D. (1996) CHEMVAL II A coordinated research initiative for evaluating and enhancing chemical models in radiological risk assessment. Summary report. Rapport Européen EUR 16648, 65 pp.

Fletcher P., Sposito G. (1989) The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay Miner.*, **24**, p. 375-391

Foucault A., Raoult J.-F. (1995) Dictionnaire de géologie. 3^e édition, Masson, Paris, 352 p.

Fyfe W.S., Turner F.J., Verhoogen J. (1958) Metamorphic reactions and metamorphic facies. *Geol. Soc. Am. Mem.*, **75**, 253 p.

Gailhanou H. (2005) Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux. Thèse de l'Université Aix-Marseille III, 262 pp.

Gailhanou H., Blanc P. (2006a) Projet CHLORITE. Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques de minéraux argileux. *Rapport final BRGM/RC-54817-FR*

Gailhanou H., Blanc P. (2006b) Thermochimie – Estimation des entropies, capacités calorifiques et volumes molaires des phyllosilicates 2 :1 déshydratés. *BRGM/RP-55095-FR*

Ganguly J. (2001) Thermodynamic modelling of solid solutions. *In: Solid solutions in silicate and oxide systems*, Chap. 3. *EMU Notes in Mineralogy*, vol. 3, Eötvös University Press, 37-69

Ganguly J., Saxena S.K. (1987) Mixtures and mineral reactions. *Minerals and Rocks*, **19**, 285 p.

Gaucher E.C., Cailleau A., Griffault L. (2001) Specific determination of ion exchange constants: the Opalinus Clay example. Dans : G.B. Arehart (ed.) Proc. intern. symp. Water Rock Interaction-10. Italy. Rotterdam: Balkema. p. 1331-1334

Geiger C.A. (2001) Thermodynamic mixing properties of binary oxide and silicate solid solutions determined by direct measurements: The role of strain. *In: Solid solutions in silicate and oxide systems*, Chap. 4. *EMU Notes in Mineralogy*, vol. 3, Eötvös University Press, 71-100

Geiger C.A. (ed.) (2001) Solid solutions in silicate and oxide systems. *EMU Notes in Mineralogy*, vol. 3, Eötvös University Press, 465 p.

Glynn P.D., Reardon E.J. (1990) Solid-solution aqueous solution equilibria: thermodynamic theory and representation. *Am. J. Sci.*, **290**, 164-201

Gottschalk M. (1997) Internally consistent thermodynamic data set for rock forming minerals in the system SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO-MgO-FeO-K₂O-Na₂O-H₂O-CO₂: an alternative approach. *European Journal of Mineralogy*, **9**, p. 175-223.

Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H. (1992) Chemical Thermodynamics, Volume 1: Chemical Thermodynamics of Uranium: North-Holland, Amsterdam, 1, 714 pp.

Grenthe I., Wanner H. (2000) Guidelines for the extrapolation at zero ionic strength. NEA TDB, 35 p.

Guggenheim E.A. (1952) Mixtures. Clarendon Press, Oxford

Gunnarsson I., Arnórsson S. (2000) Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$ in the range of 0° to 350°C at P_{sat} . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 2295-2307

Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock C.B. (1989) Thermodynamic Properties of Individual Substances Fourth Ed. ; Volume 1, O, H(D,T), F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N, P and Their Compounds. Hemisphere, New York:

Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock C.B. (1991) Thermodynamic Properties of Individual Substances Fourth Ed. ; Volume 2, C, Si, Ge, Sn, Pb and Their Compounds; 1991; Hemisphere, New York.

Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock C.B. (1994) Thermodynamic Properties of Individual Substances Fourth Ed., Vol. 3, CRC Press, Boca Raton, FL.

Helgeson H.C. (1967) Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures. *J. Phys. Chem.*, **71**, 3121-3136

Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.*, **278-A**, 229 p.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. (1981) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb. *Am. J. Sci.* **281**, p. 1249–1516.

Hemingway B.S., Robie R.A. (1984) Heat capacity and thermodynamic functions for gehlenite and staurolite: with comments on the Schottky anomaly in the heat capacity of staurolite. *Am. Mineral.*, **69**, p. 307-318.

Hemingway B.S., Evans H.T., Nord G.L., Haselton H.T., Robie R.A., et McGee J.J. (1986) Åkermanite: phase relations in the heat capacity and thermal expansion, and revised thermodynamic data. *Can. Mineral.*, **24**, p. 425-434.

Hogfeldt E. (1982) Stability constants of metal-ion complexes. part A: Inorganic ligands: IUPAC Chem. Data Ser. no. 21, Pergamon, Oxford, 310 pp.

Holland T.J.B., Powell R. (1990) An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2O_2$. *Journal of Metamorphic Geology*, **8**, p. 89-124.

Holland T.J.B., Powell R. (1998) An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, p. 309-343.

Hoschek G. (1974) Gehlenite stability in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **47**, p. 245-254.

Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F.J., Thoenen T. (2002) Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Universal Publishers (uPUBL.com), 600 pp.

Inoue A. (1983) Potassium fixation by clay mineral during hydrothermal treatment. *Clays Clay Miner.*, **31**, p. 81-91

Inoue A. (1984) Thermodynamic study of Na-K-Ca exchange reactions in vermiculite. *Clays Clay Miner.*, **32**, p. 311-319

Jacquot E. (2000) Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques entre fluides de bassin et socle cristallin : Application au site expérimental du programme européen de recherche en géothermie profonde (Soultz-sous-Forêts, Bas-Rhin, France). Thèse de l'Université de Strasbourg, 202 pp.

Johnson G.K., Tasker I.R., Flotow H.E., O'Hare P.A.G., Wise W.S. (1992) Thermodynamic studies of mordenite, dehydrated mordenite, and gibbsite. *American Mineralogist*, **77**, p. 85-93.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. (1992) SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, and aqueous species from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C. *Comp. & Geosci.*, **18**, 899-947

Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinskii V.A. (2002) The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling. *American Journal of Science*, **302**, p. 281-311

Kelley K.K., Todd S.S., Orr R.L., King E.G., Bonnickson K.R. (1953) Thermodynamic properties of sodium-aluminum and potassium aluminum silicates. *US Bureau of Mines Report of Investigations*, **4955**, 21 p.

King E.G., Weller W.W., Christensen A.U. (1960) Thermodynamics of some oxides of molybdenum and tungsten. *US Bureau of Mines, Report of Investigations*, **5664**, 29 pp.

King (1973) Thermodynamic Properties of Copper and Its Inorganic Compounds (Incro Monograph), U.S. Bureau of Mines

Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Mel'chakova L.V., Getmanskaya T.I. (2002) Enthalpy of Formation of Creedite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_8.25(\text{OH})1.75(\text{SO}_4).2\text{H}_2\text{O}$, *Geochemistry International*, Vol. 40, No. 10, p. 1026

Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. (1991) *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed.; Springer-Verlag, Berlin, Verlag Stahleisen m.B.H. Dusseldorf.

La Iglesia A., Felix J.F. (1994) Estimation of thermodynamic properties of mineral carbonates at high and low temperatures from the sum of polyhedral contributions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, p. 3983-3991

Lassin A. (2000) Thermodynamique de l'hydratation et modélisation de la stabilité des argiles : application à la pédogenèse climatique et à la diagenèse hydrothermale. Orléans, Éditions du BRGM, 209 p.

Lemire R.J., Fuger J., Nitsche H., Potter P., Rand M.H., Rydberg J., Spahiu K., Sullivan J.C., Ullman W.J., Vitorge P., Wanner H. (2001) *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*, OECD NEA, Elsevier, North-Holland .

Madé B. (1991) Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche. Thèse de l'Université de Strasbourg , 308 pp.

Maes A., Cremers A. (1986) Highly selective ion exchange in clay minerals and zeolites. *ACS symposium series*, **323**, p. 254-295

Mah A.D. (1960) Thermodynamic properties of manganese and its compounds, *US Bureau of Mines, Rept. of Inv.*, **5600**.

Maier C.G., Kelley K.K. (1932) An equation for the representation of high-temperature heat content data. *Am. Chem. Soc. J.*, **54**, 3243-3246

Martell A.E., Smith R.M., Motekaitis R.J. (1998) *Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*. Version 5.0; Standard Reference Database 46, NIST, Gaithersburg, MD, U.S.A.

Martell A.E., Smith R.M. (1974–1989) *Critical Stability Constants Vols 1–6*. Plenum Press, New York.

May P.M., Murray K. (1991a) JESS, a joint expert speciation system. I. Raison d'être. *Talanta*, **38**, p. 1409–1417.

May P.M., Murray K. (1991b) JESS, a joint expert speciation system. II. The thermodynamic database. *Talanta*, **38**, p. 1419–1426.

May P.M., Murray K. (1995) JESS User's Manual. Murdoch University

McBeath M.K., Rock P.A., Casey W.H., Mandell G.K. (1998) Gibbs Energies of Formation of Metal-Carbonate Solid Solutions 3. The $\text{CaMn}_{1-x}\text{CO}_3$ System at 298° K and 1 bar. *Geochim. Cosmochim Acta*, **Vol. 62**, No. 16, p. 2799-2808.

Mercury L., Vieillard P., Tardy Y. (2001) Thermodynamics of ice polymorphs and 'ice-like' water in hydrates and hydroxides. *Appl. Geochem.*, **16**, 161-181

Merino E., Ransom B. (1982) Free Energies of Formation of Illite Solid Solutions and their Compositional Dependence. *Clays and Clay Minerals*, **30**, p. 29-39.

Mesmer R.E., Marshall W.L., Palmer D.A., Simonson J.M., Holmes H.F. (1988) Thermodynamics of aqueous association and ionization reactions at high temperatures and pressures. *J. Solution Chem.*, **17**(8), 699–718

Murphy W.M., Shock E.L. (1999) Environmental aqueous geochemistry of actinides. In: BURNS, P.C. & FINCH, R. (eds.): Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment. *Reviews in Mineralogy*, **38**, Mineralogical Society of America, p. 221-253.

Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovskiy I.L. (1974) Handbook of Thermodynamic Data; 1971; Moscow, Atomizdat; translated by Soleimani G. J., U.S. Geological Survey.

Navrotsky A. (1997) Progress and new directions in high temperature calorimetry revisited. *Physics and Chemistry of Minerals*, **24**, p. 222-241.

Newton R.G., Paul A. (1980) A new approach to predicting the durability of glasses from their chemical compositions. *Glass Technol.*, **21**, 307-309

NIST, available at the Internet site <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/>

Osborn E.F., Shairer J.F. (1941) The ternary system pseudowollastonite-akermanite-gehlenite. *American Journal of Science*, **239**, p. 713-763.

Pankratz L.B. (1982) Thermodynamic properties of elements and oxides, *US Bureau of Mines, Bulletin 672*

Pankratz L.B. (1984a) Thermodynamic properties of halides, *US Bureau of Mines, Bulletin 672*

Pankratz L.B. (1984b) Thermodynamic data for mineral technology, *US Bureau of Mines, Bulletin 677*

Pankratz L.B. (1987) Thermodynamic properties of sulfide, *US Bureau of Mines, Bulletin 689*

Pankratz L.B. (1995) Thermodynamic properties of carbides, nitrides, and other selected substances, *US Bureau of Mines, Bulletin 696*

Pankratz L.B., Kelley K.K. (1964) High-temperature heat contents and entropies of akermanite, cordierite, gehlenite and merwinite, *U.S. Bureau of Mines Rep. Inv, 6555*, 5 pp.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculation. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations. Report 99-4259, 312 p.

Paul A. (1977) Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach. *J. Mat. Sci.*, **12**, 2246-2268

Pearson F.J., Berner U., Hummel W. (1992) Nagra Thermochemical Data Base II. Supplemental Data 05/92. Nagra Technical Report NTB 91-18, Nagra, Wettingen, Switzerland.

Pearson F.J., Thoenen T., Dmytriyeva S., Kulik D.A., Hummel W. (2001) PMATCHC: A Program to Manage ThermoChemical data, written in C++ (version 1.1, 31-08-2001). *PSI Report TM-44-01-07*, 50 p. Report and program are available at the Internet site <http://les.web.psi.ch/Software/PMATCHC/>

Plodinec M.J., Wicks G.G. (1992) Applications of hydration thermodynamics to in-situ tests results. *In: Proc. Workshop on In Situ Testing of Radioactive Waste Forms and Engineered Barriers, Corsendonk, Belgium, oct. 13-16, 1992*

Plyasunov A.V., Shock E.L. (2000) Thermodynamic functions of hydration of hydrocarbons at 298.15 K and 0.1 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, p. 439-468.

Pokrovskii V.A., Helgeson H.C. (1997) Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{---H}_2\text{O---KOH}$. *Chemical Geology*, **137**, 221-242.

Pokrovskii, V.A., Helgeson H.C. (1995) Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{---H}_2\text{O---NaCl}$: *Amer. J. Sci.*, **295**, 1255-1342.

Prieto M., Fernández-González A., Putnis A., Fernández-Díaz L. (1997) Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$, $\text{Ba}(\text{SO}_4,\text{CrO}_4)$, $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$, and $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3$ solid solutions from aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3383-3397

Puigdomènech I., Rard J.A., Plyasunov A.V., Grenthe I. (1999) TDB-4. Temperature corrections to thermodynamic data and enthalpy calculations. NEA Report, 96 p.

Ransom B., Helgeson H.C. (1994) A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: regular solution representation of interlayer dehydration in smectite. *Am. J. Sci.*, **294**, 449-484

Rard J.A., Rand M.H., Andernegg G., Wanner H. (1998) Chemical Thermodynamics of Technetium, OECD NEA, Elsevier, North-Holland .

Richet P., Bottinga Y., Denielon L., Petitot J.P., Tequi C. (1982) Thermodynamics properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂: Drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, p. 2639–2658.

Rimstidt J.D. (1997) Quartz solubility at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 2553-2558

Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Survey Bull.* **2131**, 461 pp..

Robie R.A., Walbaum D.R. (1968) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K and one atmosphere pressure and at higher temperatures. *US Geol Survey Bull*, **1259**, 256 pp.

Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar 105 Pascals pressure and at higher temperatures, *US Geol. Survey Bull.*, **1452**, 456 pp.

Robinson G.R., Haas J.L. Jr. (1983) Heat capacity, relative enthalpy, and calorimetric entropy of silicate minerals: an empirical method of prediction. *Amer. Mineral.*, **68**, p. 541-553.

Roine A. (1997) Outokumpu HSC chemistry for Windows, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland.

Ruaya J.R. (1988) Estimation of instability constants of metal chloride complexes in hydrothermal solutions up to 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1983–1996

Sassani D.C., Shock E.L. (1998) Solubility and transport of platinumgroup elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, p. 2643-2671.

SGTE (1999) Thermodynamic properties of inorganic materials / compiled by SGTE, New series / Landolt-Börnstein ; ed.: O. Madelung.- Group 4: , Physical chemistry.- Vol. 19, Springer, Berlin.

Shock E.L. (1998) An updated and augmented version (slop98.dat) of the original SUPCRT92 database (sprons92.dat) is available on the Dr. Shock's website: <http://zonvark.wustl.edu/geopig/>

Shock E.L., Helgeson H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2009-2036

Shock E. L., Oelkers E. H., Johnson J. W., Sverjensky D. A., and Helgeson H. C. (1992) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Effective electrostatic radii, dissociation constants and standard partial molal properties to 1000°C and 5 kbar. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* **88**, 803-826.

Sillen L.G., Martell A.E. (1964) Stability constants of metal-ion complexes: *Chem. Soc., Spec. Pub.* **17**, London.

Silva R.J., Bidoglio G., Rand M.H, Robouch P.B., Wanner H., Puigdomènech I. (1995) Chemical Thermodynamics Vol.2. Chemical Thermodynamics of Americium. NEA. Elsevier.

Stefánsson A. (2001) Dissolution of primary minerals of basalt in natural waters: I. Calculation of mineral solubilities from 0°C to 350°C. *Chemical Geology*, **172**, p. 225-250.

Sundman, B., Jansson, B., Andersson, J. O. (1985) The Thermocalc databank system, *Calphad*, **9**, p. 1-153.

Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, p. 1359-1412.

Tagirov B., Schott J. (2001) Aluminum speciation in crustal fluids revisited *Geochim. Cosmochim. Acta* (Helgeson's special issue), **65**, p. 3965-3992.

Tanger IV J.C., Helgeson H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Amer. J. Sci.*, **288**, p. 19-98

Tardy Y., Garrels R.M. (1974) A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 1101-1116

Tardy Y., Garrels R.M. (1976) Prediction of Gibbs energies of formation - I. Relationships among Gibbs energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1051-1056

Tardy Y., Garrels R.M. (1977) Prediction of Gibbs energies of formation of compounds from the elements - II. Monovalent and divalent metal silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 87-92

Thoenen T., Kulik D. (2003) Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01 for the GEM-Selektor (v.2-PSI) geochemical modelling code: Release 28.02.03. Unpubl. PSI Technical Report TM-44-03-04.

Thompson J.B., Jr. (1967) Thermodynamic properties of simple solutions. *In: Researches in geochemistry*, P.H. Abelson (ed.), Wiley, New York, 2, 340-361

Van der Lee J. (1998) Thermodynamic and mathematical concepts of CHESSE, Technical Report LHM/RD/98/39, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau (France).

Van der Lee J., Lomenech C. (2003) Une base commune de données thermodynamiques : Common Thermodynamic Database Project (CTDP). Rapport Technique LHM/RD/03/43, 21 p.

Van der Lee J., Lomenech C. (2004) Towards a common thermodynamic database for speciation models. *Radiochimica Acta*, **92**, 811-818

Vieillard P. (1996) MINENT: A fortran program for prediction of enthalpy of formation from elements of minerals with known crystal refinements. *Comput. Geosci.*, **22**, 165-179

Vieillard P. (2000) A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale. *Clays & Clay Min.*, **48**, 459-473

Vieillard P. (2002) A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of phyllosilicates (10 Å and 14 Å) based on the electronegativity scale. *Clays & Clay Min.*, **50**, 352-363

Vieillard P. (2006a) THERMOCHIMIE : Estimation des enthalpies libres de formation des Phyllosilicates (7, 10 et 14Å) anhydres. *Rapport CNRS 2006-1*, 16 p.

Vieillard P. (2006b) THERMOCHIMIE : Estimation des enthalpies libres de formation des Zéolithes. *Rapport CNRS 2006-2*, 39 p.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nutall R.L. (1982) The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Suppl. 2.

Walter L.S. (1963) Experimental studies on Bowen's decarbonation series: 1 : P-T univariant equilibria of the "monticellite" and "akermanite" reactions. *American Journal of Science*, **261**, p. 488-500.

Wanner H. (2000) Guidelines for the review procedure and data selection. NEA TDB, 6 p.

Weisbrod A. (1984) Expression thermodynamique de l'équilibre chimico-minéralogique. *In: Thermométrie et barométrie géologiques*, M. Lagache (éd.), Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 1, 29-82

Weller W.W., Kelley K.K. (1963) Low temperature heat capacities and entropies at 298.15°K of akermanite, cordierite, gehlenite and merwinite. *US Bureau of Mines, Report of investigation*, 6343, 7 pp.

Will T.M. (2001) Activity-composition relationships and pressure-temperature determinations in metamorphic rocks. *In: Solid solutions in silicate and oxide systems*, Chap. 5. *EMU Notes in Mineralogy*, vol. 3, Eötvös University Press, 101-118

Wolery T.J. (1992) EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 246 p.

Wolery T.J. (1978) Some chemical aspects of hydrothermal processes at mid-oceanic ridges -- A theoretical study. I. Basalt-sea water reaction and chemical cycling between the oceanic crust and the oceans. II. Calculation of chemical equilibrium between aqueous solutions and minerals: Unpub. Ph.D. Diss., Northwestern Univ., Evanston, IL, 263 pp.

Wolery T.J. (1992) EQ3/6: A software Package for Geochemical Modelling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide. Technical Report UCRL-MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory (USA).

Wolery T.J. (2004) Qualification of Thermodynamic Data for Geochemical Modeling of Mineral-Water Interactions in Dilute Systems. ANL-WIS-GS-000003 REV 00, U.S. Department of Energy, Las Vegas, Nevada.

Woods T. L., Garrels R.M. (1987) Thermodynamics values at low temperature for natural inorganic materials. An uncritical summary. Oxford Univ. Press. New York, 242 p.

Yates D.M., Rosenberg P.E. (1998) Characterization of neoformed illite from hydrothermal experiments at 250°C and Pv, soln.: An HRTEM/ATEM study. *American Mineralogist*, 83, p. 1199-1208.

Yoder H.S. (1968) Akermanite and related melilite-bearing assemblages. *Carnegie Institute of Washington Yearbook*, 66, p. 471-477.

Yoshida Y., Sasamoto S. (2004) Establishment of Data Files of Thermodynamic Data developed by OECD/NEA Part I – Thermodynamic data of Np and Pu, JNC Technical Report, JNC TN8400 2003-027

Annexe 1

Liste des bases de données disponibles au BRGM ou téléchargeables sur internet

Les tableaux 5 et 6 listent un certain nombre des bases les plus couramment utilisées actuellement en notre possession.

	Eléments	Complexes aqueux	Gaz	Minéraux	Réf	ΔH_r	LogK 25°C	logK(T)	Volume
NEA TDB	45	120	65	95	oui	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	non	non	non
CHES	47	625	10	639	non	non	oui	oui	non
NAGRA/PSI	40	320	6	85	oui	oui	oui	oui	non
Alberta	30	95	90	125	oui	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	non	non	non
Berman 1988	12	0	4	67	oui	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	non	non	oui
Chatterjee 1998	16	0	3	145	oui	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	non	non	non
Bourbon 2003	9	0	0	21	oui	oui	oui	non	oui
CODATA	34	35	60	55	oui	oui	non	non	non
Gottschalk 1997	12	0	3	91	oui	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	non	non	oui
Gri-Mech	7	0	52	0	non	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	non	non	non
Holland et Powell 1998	15	22	6	142	oui	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	non	non	oui
TDB JNC	42	415	75	585	oui	oui	oui	non	non
LLNL GWB	81	1503	93	1122	oui	oui	oui	oui	oui
Slop98.dat	37	1343	22	193	oui	oui	non	non	oui
LLNL BRGM	81	1600	105	1500	oui	oui	oui	oui	non
MINTEQA2	37	1100	13	525	non	oui	oui	oui	non
PHREEQC	24	179	8	47	non	oui	oui	oui	non
WATEQ4F	33	380	8	329	non	oui	oui	oui	non
HATCHES	65	1282	6	912	oui	oui	oui	oui	oui
Robie et Hemingway, 1995	50	28	9	443	oui	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	non	non	oui
NBS tables	103	environ 3000	environ 3000	8000	oui	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	non	non	non
Babushkin et al. 1985	54	400	68	550	oui	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	non	non	non
HSC	a)	2700	4000	2900	oui	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	oui	oui	oui
US Bureau of Mines	95	non	420 sulfures 460 Eléments et oxydes 806 Halogénures 460 Autres	oui	Valeurs en $\Delta_r H^\circ$, S° et Cp	oui	oui	non	
CDTP	87	119	1333	1140	non	oui	oui	oui	non

Tableau 16 - Caractéristiques des principales compilations disponibles au BRGM

	Cohérence	Support	Référence	Lien Internet
NEA TDB	critique	Num/Pap	Grenthe et al., 1992 Silva et al., 1995	http://www.nea.fr
CHESS	non	Num	van der Lee J. (1998).	http://chess.ensmp.fr/databases.html
NAGRA/PSI	critique	Num/Pap	Thoenen T. and Kulik D. (2003) :	http://les.web.psi.ch/TDBbook/
Alberta	non	Num	?	http://www.chem.ualberta.ca/courses/plambek/p101/p0040x.htm
Berman 1988	oui	Num/Pap	Berman 1988	http://www.gis.nrcan.gc.ca/twq.html
Chatterjee 1998	oui	Num/Pap	Chatterjee 1998	http://www.uni-bayreuth.de/departments/math/org/mathe7/OLBRICHT/software/Bayes/Bayes.htm
Bourbon 2003	non	Pap	Bourbon 2003	
CODATA	oui	Num/Pap		http://www.codata.org/databases/key1.html
Gottschalk 1997	oui	Num/Pap	Gottschalk 1997	http://www.gfz-potsdam.de/pb4/pg1/dataset/index.html
Gri-Mech	non	Num	Smith et al. 2004	http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/data/thermo_table.html
Holland et Powell 1990	oui	Num/Pap	Holland et Powell 1990	http://www.esc.cam.ac.uk/astaff/holland/thermocalc.html
TDB JNC	critique	Num	Yoshida et Sasamoto 2004	http://migrationdb.jnc.go.jp/english.html
LLNL GWB	non	Num	Wolery 1992	http://www.geology.uiuc.edu/Hydrogeology/hydro_thermo.htm
Slop98.dat	oui	Num	Shock, 1998	http://geopig.asu.edu/index.html
LLNL BRGM	non	Num	?	
MINTEQA2	non	Num	Allison et al., 1991	http://www.geology.uiuc.edu/Hydrogeology/hydro_thermo.htm
PHREEQC	non	Num	Parkhurst et Appelo 1999	http://www.geology.uiuc.edu/Hydrogeology/hydro_thermo.htm
WATEQ4F	non	Num	Ball et Nordstrom, 1992	http://www.geology.uiuc.edu/Hydrogeology/hydro_thermo.htm
HATCHES	critique	Num	Cross et Ewart, 1991	http://www.sercoassurance.com/ea/weg_chem.htm
Robie et Hemingway, 1995	critique	Pap	Robie et Hemingway, 1995	
NBS tables	critique	Pap	Wagman et al., 1982	
Babushkin et al. 1985	non	Pap	Babushkin et al., 1985	
HSC	critique	Num		http://www.outokumpu.com/template/Page___8092.asp
US Bureau of Mines	critique	Pap	Pankratz, 1995, 1987, 1984a et b, 1982	
CTDP	non	Num	van der Lee et Lomenech, 2003	http://www.cig.ensmp.fr/~vanderlee/ctdp/view.html?

Tableau 17 - Statut et références des principales bases de données disponibles au BRGM

Annexe 2

Autres bases de données

Bases de coefficients de partage (Kd)

Les coefficients de partages sont des constantes apparentes par définition. C'est-à-dire que leur valeur dépend de la composition de la solution, du rapport eau-roche, de la nature de la roche et de son état physique (taille des grains). En d'autres termes, une base de Kd, pour être utilisables, doit mentionner l'ensemble de ces conditions. De part la nature de ce coefficient, les bases de Kd s'apparentent à une collection de données sans recherche de cohérence interne ou externe.

Il existe notamment deux grandes collections de Kd.

La première (Chery et Sanjuan, 1992) est issue d'un travail effectué pour le compte de l'ANDRA. Elle regroupe des données portant sur l'adsorption de 13 éléments : Cs, Am, Np, Pu, Tc, I, Zr, Sn, U, Th, Ni et Se. Trois milieux différents ont été considérés : Le granite, le sable et l'argile. Pour chaque valeur, les auteurs fournissent notamment (si disponible) les compositions des solutions en termes de majeurs, la taille des particules, la CEC, la surface spécifique, la durée de l'expérience, le volume de solution et la masse de solide utilisé.

La seconde (EPA, 1999) correspond à une compilation réalisée pour le compte de l'EPA. Elle porte sur l'adsorption des éléments Cr, Cs, Pb, Pu, Ra, Sr, Th, U et tritium sur des natures de roche ou de minéraux très semblables à ceux concernés par la précédente étude. Outre le Kd, les paramètres reportés (lorsque disponibles) sont la CEC du solide, la surface spécifique, le pourcentage d'argile, le pH final, et les concentrations d'une ou plusieurs espèces aqueuses souvent associées à l'espèce étudiée.

La première base apparaît comme un outil tout à fait précieux à plusieurs égards, de part la richesse des éléments reportés pour chaque expérimentation.

Base de paramètres de complexation de surface

Concernant les modèles mécanistiques décrivant la complexation de surface, les bases de données publiées sont rares. En pratique, la plus citée et utilisée est sans contexte la base de Dzombak et Morel (1990). Celle-ci ne s'applique qu'au modèle généralisé de double couche diffuse développé par les auteurs. Elle est de type 3, c'est-à-dire que les auteurs ont effectué une compilation critique de données expérimentales puis ils ont calculé les valeurs des paramètres de leur modèle sur la base de ces données.

Cette base concerne uniquement l'adsorption sur des hydrates de fer. Elle comprend des données pour 12 cations (Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Ni, Co, Cr, Ca, Sr, et Ba) et 10 anions (PO_4 , AsO_4 , VO_4 , AsO_3 , BO_3 , SO_4 , SeO_4 , S_2O_3 et CrO_4). Cette base a été utilisée avec succès au cours de l'exercice CHEMVAL II (Falck et Read, 1996).

Des données supplémentaires ont également été compilées au cours du programme RESTRAT, cofinancé par la commission européenne (Brendler, 1999).

Bases de données concernant l'échange cationique

Les constantes d'échanges sont des données propres au matériau (caractérisé par sa surface spécifique et sa densité de charge) et à la paire de cations étudiés. Elles sont obtenues par intégration ou par régression à partir de l'isotherme d'échange (Inoue 1984 et Gaucher et al. 2001). Les minéraux concernés sont essentiellement les minéraux argileux et les zéolites. Un aspect de l'obtention de ces constantes peut poser problème. L'équilibre n'est que rarement réalisé dans les deux sens possibles (pour un échange A/B, depuis le solide X-A et depuis le solide X-B). En général, le produit de départ est échangé avec un cation facile à mobiliser (comme Na par exemple). Inoue (1984) a essayé de réaliser des isothermes Na/K en partant de vermiculite-Na et de vermiculite-K. Mais il s'est rendu compte que pour cette dernière, le potassium ne s'échange jamais totalement, la proportion fixée augmentant avec la température et en général le degré de déshydratation de l'argile (Inoue, 1983).

Pour l'instant, la notion de réversibilité de l'échange reste une notion sujette à discussions, certains auteurs expliquant cette irréversibilité apparente par une sélectivité importante vis-à-vis d'un des cations échangé (Maes et Cremers, 1986).

Base de données	Matériaux	Convention	Conditions expérimentales	Cations
Bruggenwert et Kamphorst, 1979	Sols et minéraux argileux (smectites, illite, kaolinite et vermiculite)	Diverses conventions utilisées et explicitées	Pas toujours détaillées Quelques données à 75°C	Ensemble des cations majeurs et mineurs
Benson, 1982	Smectites	Gapon	Pas reportées Quelques données à 50, 60 et 90°C	Na, Rb, K, Li, NH ₄ , H, Fe II, Ba, Co II, Ni II, Cu II, Zn, Cd, Ca, Sr, Mg, Cs
Maes et Cremers, 1986	Smectite, vermiculite, illite, interstratifiés illite/smectite, zéolites	Gaines et Thomas (pas explicité clairement)	Peu détaillées Données à 25°C	Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Cu, Ag, Ni, Zn, Cd, Hg, molécules organiques
Fletcher et Sposito, 1989	Montmorillonite	Vanselow (pas explicité clairement)	Pas reportées Données à 25°C	NH ₄ , Na, H, K, Li, Ca, Mg, Sr, Cu, Zn, Cd, Co, Ni, CaCl ₂ , MgCl ₂ , SrCl ₂ , BaCl ₂ , CuCl ₂ , ZnNO ₃ , CdNO ₃ , CoCl ₂ , NiCl ₂

Tableau 18 - Bases de données de constantes d'échange

La dépendance à la température des constantes d'échange a également été étudiée. Il existe deux méthodes pour l'obtenir :

- en réalisant l'isotherme à plusieurs températures
- en mesurant l'enthalpie de la réaction d'échange par calorimétrie et en appliquant la relation de van't Hoff.

En fait la première méthode permet de montrer l'indépendance de l'enthalpie par rapport à la température ce qui permet de valider la seconde approche.

Il existe de nombreuses conventions pour l'écriture des réaction d'échange et donc le calcul des constantes (Baranger et al., 1997). Une base de données doit donc mentionner la convention utilisée pour chaque constante et, si possible, convertir les constantes pour ne plus avoir qu'un unique système de référence. Il peut être également important de vérifier les conditions de pH et de force ionique de la solution, les conditions idéales pour mesurer une constante étant un pH proche de la neutralité et une force ionique modérée.

Parmi les compilations de constantes d'échange existantes, nous en citerons quatre, parmi les plus connues. Leurs caractéristiques respectives sont reprises dans le tableau 8.

Bases de données cinétiques

Le développement des aspects cinétiques dans les interactions eaux-roche est assez récent, ce qui peut expliquer l'extrême rareté des collections de données concernant cet aspect.

On citera à cet égard les travaux de Madé (1991) et de Jacquot (2000) qui ont compilé les données expérimentales et recalculé les paramètres nécessaires à la modélisation de la dissolution et de la précipitation de quelques minéraux parmi lesquels : quartz, calcite, dolomite, muscovite, kaolinite, illite, kaolinite, albite et feldspath potassique. Il faut noter toutefois que l'espèce dominante dans le complexe activé est systématiquement le proton ce qui peut poser problème en particulier pour les carbonates où le taux de carbone inorganique dissout joue également un rôle.

Le rapport NEA fait état d'une base de données canadienne (PATH.ARC.DAT) qui comporterait des constantes de dissolution et de précipitation pour environ 30 phases minérales. Il ne nous a pas été possible de vérifier ces informations dans le détail, faute de pouvoir accéder à cette base.



**Centre scientifique et technique
Service EPI/MIS**

3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34